

Nuevos Fotosensibilizadores y Sistemas Multicromóforo Basados en Porfirazinas. Aplicaciones en Fotovoltaica Molecular

Tesis Doctoral presentada por

Diana Paola Medina

Para optar al grado de

Doctora en Química Orgánica

Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias, Departamento de Química Orgánica
Madrid, España
2019

La presente Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica de la Universidad Autónoma de Madrid bajo la dirección de los Profesores Tomás Torres Cebada y M. Salomé Rodríguez Morgade.

La financiación para el desarrollo de la presente Tesis Doctoral durante cuatro años se obtuvo a través de la Convocatoria 617 para conformar bancos de elegibles para formación de alto nivel para la ciencia, la tecnología y la innovación -Doctorados en el exterior- de COLCIENCIAS.



COLCIENCIAS



GOBIERNO DE COLOMBIA

La fase final de la tesis se financió mediante el proyecto “Preparación de Fotosensibilizadores Basados en Ftalocianinas (SO2S-2)” con Referencia UAM/112 del grupo de investigación Nanoscience and Molecular materials de la Universidad Autónoma de Madrid.

A Ian Santiago Baquero Medina...

Mi cachetonito, sé que nada reemplaza el tiempo... pero espero que por lo menos en algún momento de tu vida, de alguna manera, esta experiencia te sirva de inspiración...

Te amo mucho hijo.

Agradecimientos

Esta tesis está envuelta en un sinnúmero de sentimientos, algunos de ellos que no había experimentado antes, pero que me han hecho sentir más humana... creo que esa es la mayor ganancia que se puede obtener en cualquier experiencia de la vida y esto ha sido posible gracias a que Dios siempre me bendice rodeándome de tantas personas que siempre me aportan de alguna manera enseñanzas valiosas. Por eso quiero agradecer brevemente a cada una de ellas:

En primer lugar, a mis directores de tesis: Tomás Torres Cebada, admiro tu gran capacidad de empatía, gracias porque en el fondo siempre creíste en mí y Salomé Rodríguez Morgade, gracias por cada uno de tus valiosos aportes en el transcurso de esta tesis, mil gracias porque sé que tuviste que hacer un gran esfuerzo para ayudarme.

Al grupo de seniors: Gema, MariVi, Giovanni, Ismael, Miguel, Andrés, David, Max, Esmeralda, Sumit, Gonzalo, Shandan que por pequeña que haya sido nuestra interacción, me han dejado grandes enseñanzas.

A cada uno de mis compañeros del doctorado, a los que ya no están y a los que continúan. Son tantos los sentimientos que afloran al compartir tanto tiempo, que hasta los defectos más sutiles nos delatan en este espacio. Sin embargo, también vi muchas cualidades valiosas en cada uno de ustedes que no alcanzaré a escribir aquí, por lo que quiero resaltar una de las que me llevo de cada uno de ustedes. María (generosidad), Javi (paciente), Ettore (caballero), David (reservado), Luis (disciplinado), Giulia (humildad), Miguel Ángel (detallista), Nico (alegría) y Vero (carismática) gracias a todos por cada uno de sus aportes a nivel profesional y personal, ya hacen parte de mi historia.

A los que han empezado hace poco, la nueva generación... Jorge, Víctor, Marta, Elena, Álvaro, Alba, Ana, ánimo que el camino siempre parece largo, ¡pero al final lo importante es que sigan disfrutando cada momento como bien saben hacerlo! Me encanta esa actitud y espero que la conserven, gracias por transmitirme esa alegría. A los estudiantes de máster que han pasado por el laboratorio, de cada uno de ustedes he aprendido algo.

Quisiera mencionar a cada una de las personas que estuvieron de paso por el laboratorio e hicieron que, sin viajar a muchos países del mundo, pudiera ver una representación de Japón, Polonia, México, India, USA, Portugal, Italia, Holanda, Túnez, Rusia, Turquía... pero no soy muy buena con los nombres y sobre todo en otros idiomas, recuerdo a cada uno con mucho cariño y me siento muy afortunada por haber compartido espacios con ellos.

Un especial agradecimiento a Diana Meza, mi Mexicana linda que se convirtió en un gran apoyo en momentos muy difíciles, Dianita siempre estarás en mi corazón. Por supuesto a Asma, mi Tunecina preciosa مع الفرح والعفوية لديك القدرة على إيقاظ أن ديانا البهجة قد غفوت في داخلي. الف. أشكر أنا أحبك. A mis polacos favoritos! Daniel y Violeta, gracias por esa buena energía que siempre tuvieron hacia mí. A Vero, por su rica cocina y compartir momentos muy especiales conmigo. A Nico, tu autenticidad y tu alegría lograron hacerme vivir muy gratos momentos, porque desde el principio fuiste solidario conmigo y trataste de hacerme sentir un poco más cercana a casa, gracias infinitas.

Y por supuesto a mis grandes amores, a mi familia que siempre me ha apoyado e impulsado a realizar tantas travesías en mi vida... Amparito, Toñito, Edward, Yina, morocho, Lujan y Kachita mil gracias por todo el apoyo. A Chavita, por la paciencia esperando mis visitas. Mi primita adorada, mis tías, tíos y primos que siempre me reciben con tanto amor y cariño. A Mi suegro, mi cuñada por su cariño y apoyo siempre. A mis amigas en Colombia que no me olvidaron a pesar de la distancia Simpa, que siempre sacaste tiempito para una llamada, a pesar de tus múltiples ocupaciones, Leidy, mireya, por compartir un lindo momento y llenarme de energía en uno de mis momentos más difíciles. Mafe por venir a verme y siempre sacar tiempo para reencontrarnos en Bogotá. A Yadira, gracias por escucharme y compartir tu tiempo conmigo. A Daisita, gracias por escucharme, por visitarme, por llorar, reír y disfrutar conmigo siempreeee.

Finalmente, al otro hombre más importante de mi vida, a mi amado esposo, Oscar gracias por tu paciencia, tu amor, tu apoyo y por hacer parte firme de esta odisea, sólo tú, Santi y yo, sabemos cuánto nos ha costado esta etapa de nuestra vida... Te amo con toda mi alma.

Lista de abreviaturas

BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
CHENO	ácido 3 α ,7 α -dihidroxi-5 β -cólico
Cp	Ciclopentadienilo
CT	Transferencia de carga
DSSC	Célula solar sensibilizada por colorante (Dye-sensitized solar cell)
EDC	hidrocloruro de N-Etil-N'-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida
EI	Impacto electrónico
EM	Espectrometría de masas
FAB-MS	Espectrometría de masas por bombardeo con átomos rápidos
FRET	transferencia de energía de resonancia de Förster
fsTA	absorción transitoria en femtosegundo
GSB	“bleaching” del estado fundamental
HMDS	Hexametildisilazano
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía
MALDI-TOF	Desorción/Ionización por Láser Asistida por Matriz a tiempo de vuelo
NIR	Infrarrojo cercano
nsTA	Absorción transitoria en nanosegundo
OD	Densidad óptica
PCE	Eficiencia de conversión de energía
SF	Fisión de singlete

TA	Absorción transitoria
TCSPC	Recuento de fotones individuales correlacionados en el tiempo
TLC	Cromatografía en capa fina
TMP	tetrametilpiperidina
TQY	Rendimiento cuántico de tripletes

Contenido

Pág.

Lista de abreviaturas.....	XI
-----------------------------------	-----------

Introducción General	1
Energías renovables	1
Materiales moleculares y Energía solar fotovoltaica.....	2
Células solares sensibilizadas por colorante.....	5
Porfirazinas como materiales fotovoltaicos	6

Capítulo 1. Diseño y síntesis de derivados de porfirazina como fotosensibilizadores en células solares sensibilizadas por colorante (DSSC)	11
1.1 Introducción.....	13
1.2 Objetivos	20
1.3 Resultados y discusión.....	27
1.3.1 Síntesis de porfirazinas asimétricas de tipo A ₃ B para su aplicación en DSSCs27	
1.3.2 Síntesis de derivados de híbridos metalo-ftaloporfirazinas de tipo ABAC para su aplicación en DSSCs	44
1.4 Conclusiones.....	61
1.5 Parte experimental	63
1.5.1 Información general	63
1.5.2 Síntesis de porfirazinas asimétricas de tipo A ₃ B	64
1.5.3 Síntesis de derivados de híbridos metalo-ftaloporfirazinas de tipo ABAC para su aplicación en DSSCs.....	74

2 Capítulo 2. Diseño y síntesis de derivados de porfirazina para evaluar procesos de fisión de singlete	83
2.1 Introducción.....	85
2.2 Objetivos	87
2.3 Resultados y discusión.....	89
2.3.1 Síntesis de porfirazinas asimétricas de tipo A ₃ B para su aplicación en “Singlet Fission”	89
2.3.2 Síntesis de los derivados Pz 34, 35 y las triadas Pz-Pnc ₂ 36 y 37.	92
2.3.3 Espectroscopia de absorción y emisión de estado estacionario.....	99
2.3.4 Espectroscopia de absorción transitoria.	104
2.4 Conclusiones.....	117

2.5	Parte Experimental	119
2.5.1	Información General.....	119
2.5.2	Síntesis de porfirazinas asimétricas de tipo A ₃ B para su aplicación en SF ...	120
2.5.3	Síntesis de los derivados Pz 34, 35 y las triadas Pz-Pnc ₂ 36 y 37.....	123
3	Capítulo 3. Síntesis y caracterización de 1,2-dicianoferroceno como precursor de porfirinoides.....	127
3.1	Introducción	129
3.2	Objetivos.....	133
3.3	Resultados y discusión	135
3.3.1	Preparación de precursores	135
3.3.2	Síntesis de 1,2-dicianoferroceno (47)	136
3.3.3	Estudios preliminares para la síntesis de porfirinoides a partir del 1,2-dicianoferroceno.	143
3.4	Conclusiones	147
3.5	Parte Experimental	148
3.5.1	Preparación de precursores	148
3.5.2	Síntesis de 1,2-dicianoferroceno (47)	149
	Resumen y conclusiones	151

Introducción General

Energías renovables

El calentamiento global es uno de los problemas más importantes para nuestra civilización actual, ya que significa el aumento de la temperatura de la superficie terrestre, con el consiguiente aumento del nivel del mar y otras consecuencias catastróficas para la población terrestre. Este problema se atribuye en gran medida al consumo actual de energía a partir de combustibles fósiles que resulta en contaminación ambiental (efecto invernadero) por la liberación masiva de CO₂ a la atmósfera. Si bien se ha constatado el efecto invernadero, las acciones concretas para paliarlo aún no son suficientes ni debidamente coordinadas en todo el planeta.

Una de las acciones concretas que se promueven es el uso de energías renovables (ER) en lugar de combustibles fósiles. El concepto de ER se introdujo en la década de 1970, como parte de la búsqueda de fuentes de energía alternativas a las obtenidas a partir de combustibles nucleares y fósiles, aunque existen muchos debates en torno a la definición de lo que es energía renovable y energía no renovable ¹.

En general, se conocen como Energías Renovables aquellas fuentes de energía limpias, ilimitadas, y crecientemente competitivas que, tras ser utilizadas, se pueden regenerar de manera natural o artificial. Éstas poseen ventajas medioambientales, estratégicas y socioeconómicas. Entre ellas, se encuentran la eólica, la hidráulica o hidroeléctrica, biomasa y biogás, geotérmica, mareomotriz, undimotriz u olamotriz, bioetanol y biodiesel. Entre las principales tecnologías que están siendo aplicadas para su aprovechamiento en energías renovables se encuentra la energía solar fotovoltaica, basada en la luz del sol, y la solar térmica que aprovecha su calor. La superficie de la Tierra recibe alrededor de 80000 TW de energía solar de manera muy distribuida, varios miles de veces la tasa de consumo anual.^{2,3}

El crecimiento de las energías limpias es indiscutible, como se refleja en las estadísticas aportadas en 2018 por la Agencia Internacional de la Energía (AIE)⁴ y han recibido un importante respaldo de la comunidad internacional con el “Acuerdo de París” suscrito en

¹ Bojić, M. *AIP Conf. Proc.* **2010**, 1239, 12.

² Lewis, N. S.; Crabtree, G. *Basic Research Needs for Solar Energy Utilization: Report of the Basic Energy*; Washington, DC.; **2005**. <http://resolver.caltech.edu/CaltechAUTHORS:LEWsolarenergyp05>.

³ Norton B.; *Harnessing Solar Heat*, Lecture in Energy 18, Springer, Dordrecht, **2014**.

⁴ International Energy Agency. Renewables, **2018**. <https://www.iea.org/renewables2018/>.

la Cumbre Mundial del Clima celebrada en 2015.⁵ Desde el comienzo de la década, ha estado aumentando de manera constante el uso de ER en alrededor del 8-9% anual, lo que es más del doble del crecimiento promedio para las no renovables. Solo en 2017, se instalaron 167 GW adicionales de capacidad renovable en todo el mundo. Eso es suficiente para alimentar a un país del tamaño de Brasil. Los aumentos en energía eólica y solar son particularmente notables, ya que se han expandido en casi tres y diez veces, respectivamente, desde 2010.

Esta expansión trae grandes beneficios ambientales, pero también un nuevo conjunto de desafíos que los responsables de las políticas deben abordar rápidamente. Con una mayor variabilidad en los suministros, los sistemas de energía deberán hacer de la flexibilidad la piedra angular de los futuros mercados de electricidad para mantener las luces encendidas.⁴ El problema es cada vez más urgente, ya que los países de todo el mundo están aumentando rápidamente su participación en la energía solar fotovoltaica y eólica, y requerirán reformas en el mercado, inversiones en la red, así como mejoras en las tecnologías de respuesta a la demanda, como medidores inteligentes y tecnologías de almacenamiento de baterías.

Materiales moleculares y Energía solar fotovoltaica

Los Materiales Moleculares Orgánicos han protagonizado una auténtica revolución y han sido bases fundamentales para la Nanociencia y Nanotecnología Molecular. Éstos están constituidos por unidades moleculares discretas de origen orgánico o metaloorgánico que pueden ser sintetizadas aisladamente y posteriormente organizadas en algún tipo de fase condensada (cristal, cristal líquido, película fina...) con propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas no convencionales.^{6,7} Estas propiedades no sólo provienen de las características fisicoquímicas de las unidades moleculares que los componen, sino también de su organización a nivel supramolecular.

⁵"Acuerdo de París", Cumbre Mundial del Clima, París, **2015**.

https://unfccc.int/files/meetings/paris_nov_2015/application/pdf/paris_agreement_spanish_.pdf

⁶Lupton J. M., *Adv. Mater.* **2010**, 22, 16891.

⁷Beljonne D., Cornil J., Muccioli L., Zannoni C., Bredas J. L., Castet F., *Chem. Mater.* **2011**, 23, 591.

Una de las áreas donde los materiales moleculares han tenido mayor impacto es la fotovoltaica molecular. La tecnología fotovoltaica permite la conversión directa de la luz solar en energía eléctrica. Teniendo en cuenta que la energía recibida por nuestro planeta procedente del Sol durante una hora equivale al total anual del consumo energético global⁸, el desarrollo y dominio de las tecnologías necesarias para su aprovechamiento permitirá, sin duda, el acceso a una fuente energética virtualmente inagotable y de coste cero. En este sentido, la energía solar y su conversión en electricidad representan uno de los métodos más prometedores para la futura producción de energía a gran escala a partir de fuentes de energía renovables.⁹ La luz solar puede transformarse en electricidad, ya sea termodinámicamente, al calentar un fluido para impulsar una turbina conectada a un generador eléctrico, o electrónicamente, mediante dispositivos optoelectrónicos, llamados células solares.

Las células solares se pueden dividir en tres generaciones. La primera y segunda generación son células solares inorgánicas y presentan la mayor eficiencia. En la primera generación, el silicio cristalino es la tecnología fotovoltaica más importante hoy en día, con un mercado global de alrededor del 90%, pero uno de los problemas de su uso, es su alto costo de producción.¹⁰ Las células solares basadas en silicio permiten alcanzar eficiencias de conversión (PCE) de alrededor del 22% usando su variante de silicio policristalino, más barato, y de 26% en el caso del silicio monocristalino. Es necesario tener en cuenta el hecho de que estas eficiencias se aplican a dispositivos experimentales de laboratorio. Los módulos comerciales de silicio policristalino alcanzan eficiencias del 16-17%. La principal dificultad con que se ha encontrado la implementación de esta tecnología es el alto coste energético asociado a la obtención de silicio de gran pureza. Si bien la producción en masa ha permitido una importante reducción de los costes de producción de las células solares basadas en silicio, este hecho ha favorecido el desarrollo de tecnologías alternativas. La segunda generación se basa en materiales semiconductores inorgánicos de película delgada ($\leq 1 \mu\text{m}$) como, telurio de cadmio, seleniuro de galio e indio-galio o silicio amorfo.¹¹ El principal problema de estas células es el uso de materiales tóxicos en los dispositivos y la escasez de materiales.

La tercera generación está basada en materiales, en principio más ecológicos. Las células orgánicas o poliméricas, las células híbridas y las basadas en perovskitas pertenecen a este grupo y muestran características prometedoras como bajo costo, mejor procesabilidad y mayor flexibilidad. También es cierto que su estabilidad y

⁸ Domenichini, E.; Trolez, Y.; Francés-Monerris, A.; Cebrián, C.; Monari, A.; Darari, M.; Assfeld, X.; Magra, K.; Beley, M.; Liu, L.; et al. *Inorganics* **2018**, 6 (2), 63.

⁹ Hiramoto, M. *Adv. Chem. Phys.* **2017**, 162, 137.

¹⁰ Yu, C.; Xu, S.; Yao, J.; Han, S. *Crystals* **2018**, 8 (11), 430.

¹¹ Okuya, M.; Sato, J.; Endo, T.; Iwaki, R.; Takemura, S.; Muramoto, R.; Nagygyörgy, V.; Madarász, J.; Nakao, S.; Yamada, N.; Sakai, E.; Hitosugi, T.; Hasegawa, T. *J. Am. Ceram. Soc.* **2018**, 101 (11), 5071.

durabilidad es menor que las de silicio. De las tres, la más importante y prometedora, por su rápido desarrollo y progresión, es la representada por las células solares basadas en materiales con estructura tipo perovskita, de naturaleza fundamentalmente inorgánica, conteniendo grupos orgánicos de metil amonio. Éstas han conseguido en un muy corto tiempo alcanzar eficiencias próximas al 23%.^{12,13,14} Esto las hace posicionarse como fuertes competidoras de las células convencionales basadas en silicio e, incluso, como candidatos a sustituirlas.¹⁵ Su principal inconveniente es la falta de estabilidad frente a la humedad, además de contener plomo en su estructura.

Otra tecnología relacionada con la anterior, la constituyen las células solares sensibilizadas por colorante (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSCs) o híbridas,^{16,17} que debido a su bajo costo y su estabilidad se constituyen como unos excelentes candidatos para fotovoltaica molecular. Son sistemas híbridos constituidos por un semiconductor nanocristalino, que actúa normalmente como aceptor de electrones, y un cromóforo orgánico, el fotosensibilizador, que actúa como dador. Con este tipo de células se han alcanzado eficiencias superiores al 14%.^{18,19,20,21}

Por último, un tercer tipo de tecnología emergente sería la representada por las células fotovoltaicas totalmente orgánicas denominadas de heterounión masiva (Bulk-heterojunction, BHJ).²² Fundamentalmente, las células orgánicas son uniones de tipo p-n, en las que un material semiconductor orgánico rico en electrones (p), típicamente un polímero conjugado, es capaz de transferir electrones a otro deficiente en ellos (n), habitualmente un derivado de fullereno. Recientemente, la búsqueda de nuevos aceptores basados en moléculas sencillas sustituyendo el fullereno ha dado muy buen resultado. Así, se han descrito eficiencias cercanas al 15% con células orgánicas.^{23,24,25,26,27}

¹² Yang, W. S.; Park, B.; Jung, E. H.; Jeon, N. J. *Science* **2017**, 1379, 1376.

¹³ Hosseinezhad, M. *J. Electron. Mater.* **2019**. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07272-w>.

¹⁴ Oh, W. C.; Cho, K. Y.; Jung, C. H.; Areerob, Y. *Mater. Technol.* **2019**, 34 (5), 247.

¹⁵ Sum, T. C.; Mathews, N. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 2518.

¹⁶ O'Regan B.; Grätzel M.; *Nature* **1991**, 353, 737. b) A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 269.

¹⁷ Karunakaran, S. K.; Arumugam, G. M.; Yang, W.; Ge, S.; Khan, S. N.; Lin, X.; Yang, G. *J. Mater. Chem. A* **2019**. DOI: 10.1039/C9TA03155C.

¹⁸ Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Nat. Chem.* **2014**, 6 (3), 242.

¹⁹ Lu, J.; Liu, S.; Wang, M. *Front. Chem.* **2018**, 6, 541.

²⁰ Chiang, T. H.; Chen, C. H.; Wei, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, 47948.

²¹ Wei, W.; Stacchiola, D.; Akter, N.; Boscoboinik, J. A.; Hu, Y. H. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, 2 (2), 1445.

²² Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, 270, 1789.

²³ Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Nature* **2013**, 499.

²⁴ Qiu, N.; Yang, X.; Zhang, H.; Wan, X.; Li, C.; Liu, F.; Zhang, H.; Russell, T. P.; Chen, Y. *Chem. Mater.* **2016**, 28 (18), 6770.

²⁵ Saito, H.; Aoki, D.; Magaino, S.; Takagi, K.; Hayase, S. *Electrochemistry* **2018**, 86 (6), 363.

²⁶ Chen, Y.; Yang, L.; Wu, J.; Wang, G.; Huang, W.; Melkonyan, F. S.; Lu, Z.; Huang, Y.; Marks, T. J.; Facchetti, A. *Chem. Mater.* **2018**, 30 (19), 6810.

²⁷ Hadmojo, W. T.; Wibowo, F. T. A.; Lee, W.; Jang, H. K.; Kim, Y.; Sinaga, S.; Park, M.; Ju, S. Y.; Ryu, D. Y.; Jung, I. H.; et al. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29 (14), 1.

Células solares sensibilizadas por colorante

Las células solares sensibilizadas por colorante (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSCs) o híbridas fueron desarrolladas en el grupo del Prof. Grätzel¹⁶ y, debido a su bajo costo y su estabilidad, resultan prometedoras para fotovoltaica molecular.

Las DSSCs se caracterizan por una monocapa de un fotosensibilizador o colorante orgánico que se adsorbe en las paredes porosas de una capa de un semiconductor nanocrystalino, el cual suele ser un óxido metálico, más comúnmente dióxido de titanio (TiO_2). Tras la absorción de un fotón por parte del colorante, se promueve un electrón del HOMO al LUMO, y este electrón excitado se inyecta inmediatamente a la banda de conducción de TiO_2 , difundándose a través de la red porosa hasta uno de los electrodos. La molécula de sensibilizador oxidada se reduce al estado original mediante el suministro de electrones a través de un electrolito, típicamente líquido, como el par yodo/yoduro en solución, el cual se encuentra difundido dentro de los poros del semiconductor. La especie oxidada de este par redox a su vez se reduce en el otro electrodo, cerrándose así el circuito. Su funcionamiento se representa en la Figura 1. Las flechas amarillas representan los procesos responsables del efecto fotovoltaico. La eficiencia global dependerá de la velocidad relativa de los procesos de inyección y recombinación. El diseño de nuevos colorantes^{28,29} requiere una fuerte absorción molar en el IR cercano, donde se encuentra el máximo de emisión de luz solar.

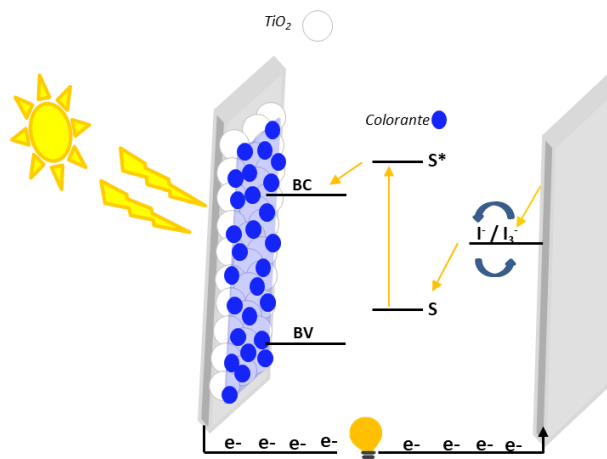


Figura 1. Representación esquemática del funcionamiento de una célula solar sensibilizada por colorante.

²⁸Robertson, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2338.

²⁹A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2474.

En los últimos años se han conseguido grandes avances en estos tipos de células, siendo unos candidatos muy prometedores para la conversión de energía solar en energía eléctrica. Las células basadas en esta aproximación, descritas por Grätzel y col., utilizando porfirinas como fotosensibilizadores, alcanzan eficiencias de conversión del 13%.¹⁸ Más recientemente, utilizando otros fotosensibilizadores basados en porfirinas de alto rendimiento, Eom y col. (2017) han descrito DSSCs tipo tándem de base orgánica con una eficiencia del 14.64%.³⁰

Las modificaciones más interesantes en este tipo de células solares son la sustitución del sensibilizador por un material con mayor absorción en las zonas roja e infrarroja del espectro, del electrolito líquido por un conductor de huecos sólido, la mejora de la estabilidad de la célula y el empleo de arquitecturas de tipo tándem antes mencionadas. Asimismo, el concepto de célula de Grätzel se está desplazando progresivamente hacia el desarrollo de células solares sensibilizadas en estado sólido, empleando moléculas orgánicas conductoras de huecos y también la sustitución del sensibilizador por puntos cuánticos.³¹

Porfirazinas como materiales fotovoltaicos

Las porfirazinas (Pzs) junto con las ftalocianinas (Pcs) (Figura 2) pertenecen al grupo de las tetraazaporfirinas. Como su nombre indica, ambos son análogos de porfirina que poseen cuatro unidades de pirrol unidas a través de átomos de nitrógeno (posiciones meso) dentro de una estructura plana. Estos compuestos existen como bases libres ($M=2H$) o como complejos metálicos, como se muestra en la Figura 2, donde M pueden ser más de 70 elementos de la tabla periódica. Ambos, son sistemas aromáticos y están formados por un núcleo central de 16 átomos y 18 electrones π . Las ftalocianinas son formalmente porfirazinas en las que las unidades de pirrol se encuentran fusionadas a anillos bencénicos a través de sus carbonos β . Las tetraazaporfirinas son productos no naturales y se preparan por síntesis orgánica. La presencia de nitrógenos meso produce cambios importantes en las propiedades físicas y químicas tanto de las Pzs propiamente dichas como de las Pcs en comparación con sus análogos porfirinas y las tetrabenzoporfirinas. Aunque, estrictamente hablando, las Pcs son una clase de Pzs

³⁰ Eom, Y. K.; Kang, S. H.; Choi, I. T.; Yoo, Y.; Kim, J.; Kim, H. K. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5 (5), 2297.

³¹ Rauf, I. A.; Rezaei, P. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, 73, 408.

desde el punto de vista estructural, deben considerarse como una categoría en sí mismas, debido al gran número de estudios sobre estos compuestos y a su mayor importancia industrial proveniente de sus numerosas aplicaciones. Por lo tanto, reservaremos el término Pz solo cuando se refiera a los macrociclos compuestos por uno a cuatro anillos de pirrol, y usaremos el término "Pc" para los macrociclos compuestos por cuatro anillos de isoindol.

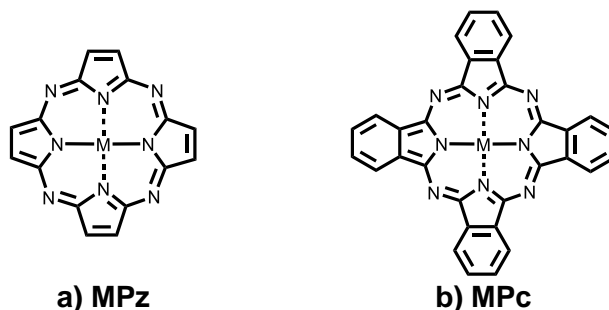


Figura 2. Estructura molecular de a) metaloporfirazina (MPz); b) metaloftalocianina (MPc).

Las porfirazinas^{32,33} se prepararon por primera vez por R. P. Linstead.³⁴ Aunque no son tan estables térmicamente como sus análogos las Pcs, su solubilidad es ligeramente más alta como consecuencia de una reducción de la superficie π , debido a que no hay anillos de benceno fusionados a los pirroles, lo que da lugar a una reducción de la agregación. Las propiedades de las Pzs pueden modularse introduciendo sustituyentes de diferente naturaleza en la periferia del macrociclo, sobre las posiciones β de las agrupaciones pirrómicas, o sobre el metal central en posición axial. El efecto de la funcionalización periférica en las Pzs es mucho más fuerte que en el caso de las Pcs, debido a la comunicación electrónica directa y efectiva de los sustituyentes periféricos con el macrociclo.

Tanto las Pcs como las Pzs absorben fuertemente la radiación de la luz visible y tienen una alta estabilidad óptica. Esta es la razón por la que las Pcs se han utilizado tradicionalmente como tintes y pigmentos en la industria textil y en la de pinturas. Además, como consecuencia de su alto coeficiente de extinción y las características fotofísicas de sus estados excitados, las Pcs encuentran aplicaciones como materiales

³² Rodríguez-Morgade, M. S.; Stuzhin, P. A. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2004**, 8, 1129.

³³ Fuchter, M. J.; Zhong, C.; Zong, H.; Hoffman, B. M.; Barrett, A. G. M. *Aust. J. Chem.* **2008**, 61, 235.

³⁴ Cook, A. H.; Linstead, R. P. *J. Chem. Soc.* **1937**, 929.

moleculares en distintos campos, como sensores, fotovoltáica molecular, terapia fotodinámica, etc. Por el contrario, las Pzs, permanecen bastante inexploradas.³⁵

El espectro de absorción electrónica de las tetraazaporfirinas (Figura 3) presenta dos bandas principales, la banda Q y la banda Soret o B. Los espectros UV-Vis de Pzs suelen mostrar las bandas Q y B con coeficientes de absorción molar (ϵ) de intensidad comparable. Por el contrario, los Pcs muestran una banda Q que suele ser mucho más intensa que la banda Soret. La primera de ellas (Banda Q) es responsable del color verde o azul característico de las Pcs, y aparece a menudo en la región 620-700 nm, mientras que la banda Q en Pzs aparece en la región 530-620 nm. El valor de ϵ depende en gran medida de la sustitución en la periferia. La banda Q de las Pcs desplazada hacia el rojo con respecto a las Pzs es una consecuencia de la mayor extensión de la conjugación en el macrociclo sobre los anillos de benceno fusionados. Esta banda está asociada a las transiciones HOMO-LUMO π - π^* de orbitales doblemente degenerados (Figura 3). En el caso de los metalomacrociclos MPcs y MPzs, que muestran una simetría mayor (D_{4h}), se produce una degeneración del LUMO y se observa una sola banda. Por otro lado, los macrociclos como base libre muestran bandas Q desdobladas debido a su menor simetría D_{2h} . Las tetraazaporfirinas sustituidas asimétricamente también muestran una reducción de la simetría con respecto a los macrociclos simétricos D_{4h} , un hecho que generalmente conduce al desdoblamiento de la banda Q. La banda Soret en ambas familias aparece a energías más altas en el espectro, comúnmente alrededor de 350 nm, y está relacionada con las transiciones π - π^* de orbitales moleculares de baja energía.

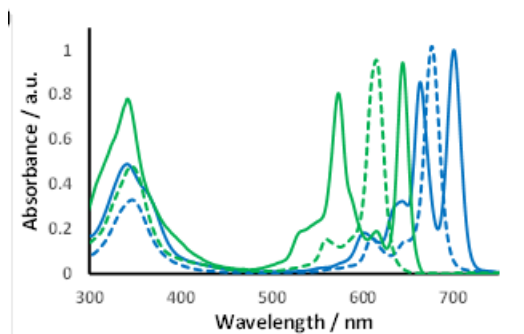


Figura 3. Espectros UV-Vis de H₂Pc (línea sólida azul) y H₂Pz (línea continua verde), y MPc y MPz (líneas discontinua azul y verde, respectivamente).

Las propiedades fotofísicas de las Pzs y de las Pcs están fuertemente influenciadas por la presencia y la naturaleza del átomo central, lo que tiene un impacto en sus espectros de absorción electrónica, fluorescencia y fosforescencia, así como en sus estados excitados. Así, por ejemplo, los iones de metales de transición proporcionan a los

³⁵ Fernández-Ariza J. Synthesis and properties of photo- and electroactive tetraazaporphyrins and their performance in dye-sensitized solar cells, Tesis Doctoral, *Universidad Autónoma de Madrid*, 2016.

tripletes de las MPcs tiempos de vida cortos, en el rango de nanosegundos, mientras que los metales de capa cerrada y los diamagnéticos, como el zinc, producen compuestos con altos rendimientos cuánticos del estado del triplete. Los sustituyentes periféricos también ejercen una gran influencia en las propiedades fotofísicas de las Pzs y de las Pcs, particularmente en las primeras en las que éstos se encuentran directamente unidos al sistema aromático. Lo dicho anteriormente es aplicable también de manera general a las propiedades fisicoquímicas de las Pzs y de las Pcs.

La macrociclación de Linstead³⁶ sigue siendo el método general más utilizado para la preparación de porfirazinas. Este método consiste en la ciclotetramerización de un maleonitrilo, usando como plantilla un ion de magnesio divalente, lo que da lugar a la formación de la correspondiente porfirazina de magnesio PzMg. Ésta se transforma en condiciones ácidas en la porfirazina base libre, que posteriormente puede ser metalada de forma apropiada. También pueden ser utilizados iones de sodio y litio como plantilla para formar las metalo-porfirazinas correspondientes, PzNa₂ o PzLi₂ respectivamente. Si se utiliza en la reacción un único maleonitrilo **A** con los dos sustituyentes iguales, se obtiene una única H₂Pz o MPz, que se denomina de manera genérica Pz simétrica de tipo **A₄** (Figura 4). Sin embargo, si los sustituyentes son diferentes, se obtiene una Pz “simétrica” **A₄** (Figura 5), pero como mezcla de regioisómeros. Por otra parte, la ciclación estadística de dos maleonitrilos diferentes **A** y **B**, da como resultado una mezcla de compuestos, **A₄**, **A₃B**, **ABAB**, **AABB**, **AB₃**, **B₄** (Figura 6) que debe ser sometida a laboriosa separación por cromatografía. Desafortunadamente, éste sigue siendo el método más utilizado para la síntesis de porfirazinas asimétricas de tipo **A₃B**, ante la escasez de otros métodos más selectivos.³⁷ Asimismo, el empleo de maleonitrilos con grupos voluminosos (directores trans) permite en algunos casos aislar trans-**A₂B₂** porfirazinas, de forma selectiva.³⁸

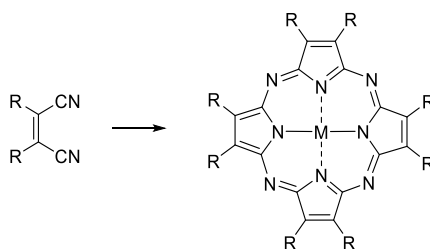


Figura 4. Pz simétrica **A₄**

³⁶ R. P. Linstead, M. Whalley, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4839.

³⁷ Rodríguez-Morgade, M. S., Torres, T. *Science of Synthesis Knowledge Updates*, **2017** 2, 1.

³⁸ Stihler, P.; Hauschel, B.; Hanack, M. *Chem. Ber.* **1997**, 130 (6), 801.

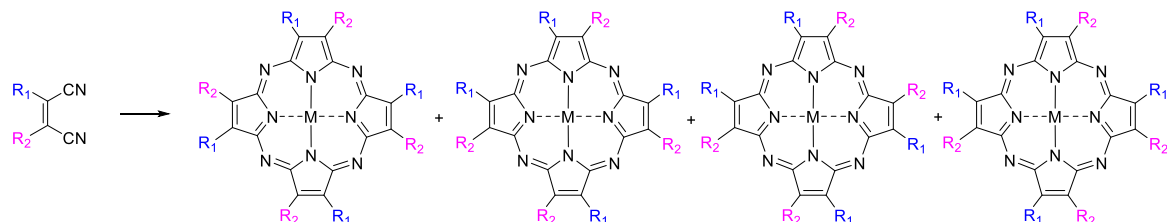


Figura 5. Regioisómeros de Pz **A₄** obtenida a partir de un maleonitrilo con dos sustituyentes diferentes **R₁** y **R₂**

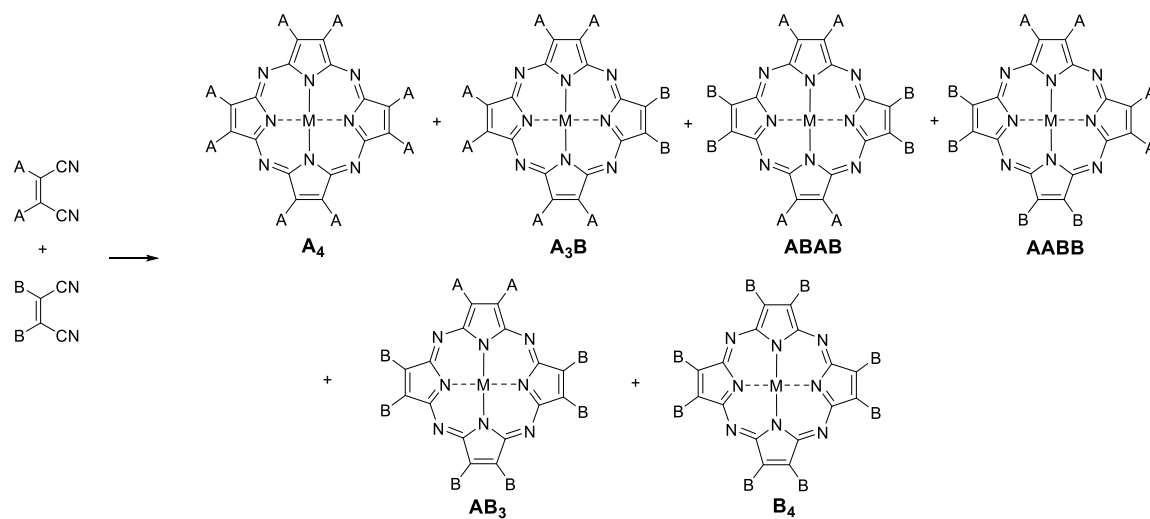


Figura 6. Mezcla de Pzs obtenida a partir de dos maleonitrilos diferentes **A** y **B**.

En esta Tesis Doctoral se pretende utilizar derivados de porfirazina y sistemas referibles como materiales activos en fotovoltaica molecular, más concretamente en células solares fotosensibilizadas por colorante (DSSCs) (Capítulo 1) y sistemas multicromóforo con propiedades fisión de singlete (“*Singlet Fission*”) (Capítulo 2). La preparación de 1,2 dicianoferroceno como precursor de análogos de Pzs conteniendo unidades de ferroceno se esbozará en el Capítulo 3.

**Capítulo 1. Diseño y síntesis de
derivados de porfirazina como
fotosensibilizadores en células
solares sensibilizadas por colorante
(DSSC)**

1.1 Introducción

Las investigaciones en torno al aprovechamiento de la luz y su conversión en electricidad están dirigidas al estudio de dispositivos fotovoltaicos (PV)³⁹ con mayor eficiencia y constituidas de materiales más económicos, que los utilizadas actualmente. Entre estos, las DSSC (células solares sensibilizadas por colorante) son dispositivos muy prometedores.

Las DSSCs (*Dye Sensitized Solar Cells*) por definición, son dispositivos fotovoltaicos que convierten la energía lumínica en energía eléctrica, mediante un proceso fotoelectroquímico. Las células sensibilizadas con colorante se diferencian de los dispositivos semiconductores convencionales en que separan la función de absorción de luz, del transporte de los portadores de carga. En el caso de los materiales de tipo n, como el TiO₂, la corriente se genera cuando un fotón absorbido por una molécula de tinte da lugar a la inyección de electrones en la banda de conducción del semiconductor como se observó en la Figura 1. Para completar el circuito, el colorante debe regenerarse por transferencia de electrones de una especie redox en solución que luego se reduce en el contraelectrodo.⁴⁰ En este sentido, los principales componentes de una célula solar sensibilizada por colorante son el colorante o tinte orgánico (también llamado fotosensibilizador), el semiconductor nanocristalino y la especie redox en el electrolito.⁴⁰

El diseño del fotosensibilizador es fundamental a la hora de optimizar la eficiencia de una DSSC; pues es el responsable de la absorción de fotones solares y la inyección de electrones fotoexcitados en la banda de conducción del semiconductor de tipo n.^{41,42} Entre los compuestos utilizados como fotosensibilizadores se encuentran complejos de coordinación de metales de transición (principalmente Ru (II))^{43,44,45} macrociclos porfirinoides metalados (porfirinas, ftalocianinas y porfirazinas)^{46,47,48,49} y colorantes totalmente orgánicos libres de metales^{50,51}.

³⁹ Domenichini, E.; Trolez, Y.; Francés-Monerris, A.; Cebrián, C.; Monari, A.; Darari, M.; Assfeld, X.; Magra, K.; Beley, M.; Liu, L.; et al. *Inorganics* **2018**, 6 (2), 63.

⁴⁰ Urbani, M.; Ragoussi, M. E.; Nazeeruddin, M. K.; Torres, T. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 381, 1.

⁴¹ Carella, A.; Borbone, F.; Centore, R. *Front. Chem.* **2018**, 6, 1.

⁴² Iqbal, M. Z.; Ali, S. R.; Khan, S. *Sol. Energy* **2019**, 181, 490.

⁴³ Nazeeruddin, M. K.; Péchy, P.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **1997**, 1 (18), 1705.

⁴⁴ Chen, C.-Y.; Wang, M.; Li, J.-Y.; Pootrakulchote, N.; Alibabaei, L.; Ngoc-le, C.; Decoppet, J.-D.; Tsai, J.-H.; Grätzel, C.; Wu, C.-G.; et al. *ACS Nano* **2009**, 3 (10), 3103.

⁴⁵ Shao, J. Y.; Zhong, Y. W. *Inorg. Chem.* **2019**, 58 (5), 3509.

⁴⁶ Kay, A.; Graetzel, M. *J. Phys. Chem.* **2005**, 97 (23), 6272.

⁴⁷ Urbani, M.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Torres, T. *Chem. Rev.* **2014**, 114 (24), 12330

⁴⁸ Fernández-Ariza, J.; Urbani, M.; Grätzel, M.; Rodríguez-Morgade, M. S.; Nazeeruddin, M. K.; Torres, T. *ChemPhotoChem* **2017**, 1 (5), 164.

⁴⁹ Urbani, M.; Ragoussi, M. E.; Nazeeruddin, M. K.; Torres, T. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 381, 1.

⁵⁰ Yao, Z.; Wu, H.; Li, Y.; Wang, J.; Zhang, J.; Zhang, M.; Guo, Y.; Wang, P. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8 (11), 3192.

⁵¹ Arunkumar, A.; Anbarasan, P. M. *Mater.* **2019**, 48 (3), 1522.

Entre las características generales que debe presentar un colorante para ser un buen fotosensibilizador, se encuentran:^{40,41}

- a) El pigmento debe absorber de forma eficiente la radiación solar (Figura 7); es decir, tener elevados coeficientes de extinción molar, preferiblemente en la región del rojo y del infrarrojo cercano (que es en donde se encuentra el máximo de emisión del flujo de radiación solar) cubriendo el mayor rango posible de longitudes de onda.

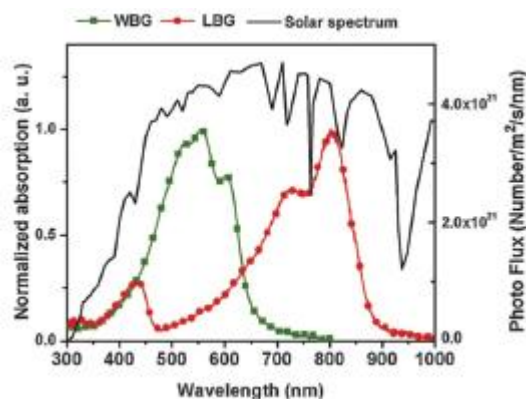


Figura 7. Absorción típica de un polímero de banda ancha (verde) y polímero de banda baja (rojo) en comparación con el espectro solar (negro).⁵²

- b) El fotosensibilizador debe poseer en su estructura grupos de anclaje al semiconductor inorgánico (-COOH, H₂PO₃, H₂SO₃...).⁵³ El más utilizado es el ácido carboxílico debido a su estabilidad, facilidad de síntesis y a la buena comunicación electrónica que establece entre el estado excitado del colorante y el semiconductor de TiO₂. La buena comunicación es consecuencia del acoplamiento electrónico entre el orbital π^* excitado y los orbitales 3d de la capa de óxido de titanio. El ácido carboxílico se puede anclar de cuatro formas diferentes al TiO₂; de manera mono- y bidentado, como quelato bidentado o por enlaces de hidrógeno (Figura 8).

⁵² Ragoussi, M.-E.; Torres, T. *Chem. Commun.* **2015**, 51 (19), 3957.

⁵³ Ardo, S.; Meyer, G. J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (1), 115.

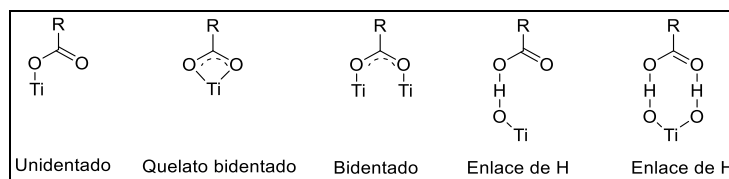


Figura 8. Posibles anclajes de un ácido carboxílico al TiO_2 .

- c) La energía del estado excitado del colorante debe ser mayor que la de la banda de conducción del semiconductor para que se pueda producir una inyección de electrones eficiente.
- d) Para que el colorante se regenere rápidamente, el nivel de energía del HOMO debe ser menor que el del par redox del electrolito.
- e) Los colorantes utilizados deben tener poca tendencia a formar agregados, ya que su formación modificaría sus características y en la mayoría de los casos aumentaría los procesos de recombinación.
- f) El fotosensibilizador debe ser estable electroquímica y térmicamente.

La generación más reciente de DSSCs se basa en una combinación de colorante de tipo dador- π -aceptor (D- π -A) en conjunción con mediadores redox de cobalto. La fuerte absortividad molar del colorante permite el uso de películas delgadas de TiO_2 , reduciendo los costes en relación con los fotosensibilizadores anteriores basados en Ru(II) , y mejoras en el voltaje de circuito abierto (VOC) cuando se usan los mediadores de cobalto. La introducción de sustituyentes voluminosos en el componente dador y el sistema π minimiza la recombinación entre el electrolito y la superficie de TiO_2 . Por ejemplo, la incorporación del anillo de benzotiadiazol (BTD) en la parte aceptora produce un fotosensibilizador pancromático **SM315**¹⁸ (Figura 9), donde se mejora la absorción de luz en las zonas del verde (500–600 nm) y rojo (hasta 800 nm) del espectro. Con estas características, se ha alcanzado un récord del 13% de PCE, sin la utilización de ningún otro co-fotosensibilizador. Otros fotosensibilizadores con características y rendimientos muy cercanos son **YD2-OC8**⁵⁴ y **GY50**⁵⁵ (Figura 9). En nuestro grupo se han desarrollado previamente fotosensibilizadores de tipo D- π -A basados en ftalocianinas,⁵⁶ en la Figura 9 se representa la **Pc 9**.

⁵⁴ Bessho, T.; Zakeeruddin, S. M.; Yeh, C. Y.; Diau, E. W. G.; Grätzel, M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, 49 (37), 6646.

⁵⁵ Yella, A.; Mai, C. L.; Zakeeruddin, S. M.; Chang, S. N.; Hsieh, C. H.; Yeh, C. Y.; Grätzel, M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, 53 (11), 2973.

⁵⁶ Fazio, E.; Jaramillo-García, J.; Medel, M.; Urbani, M.; Grätzel, M.; Nazeerudin, M. K.; de la Torre, G.; Torres, T. *ChemistryOpen* **2017**, 6 (1), 121.

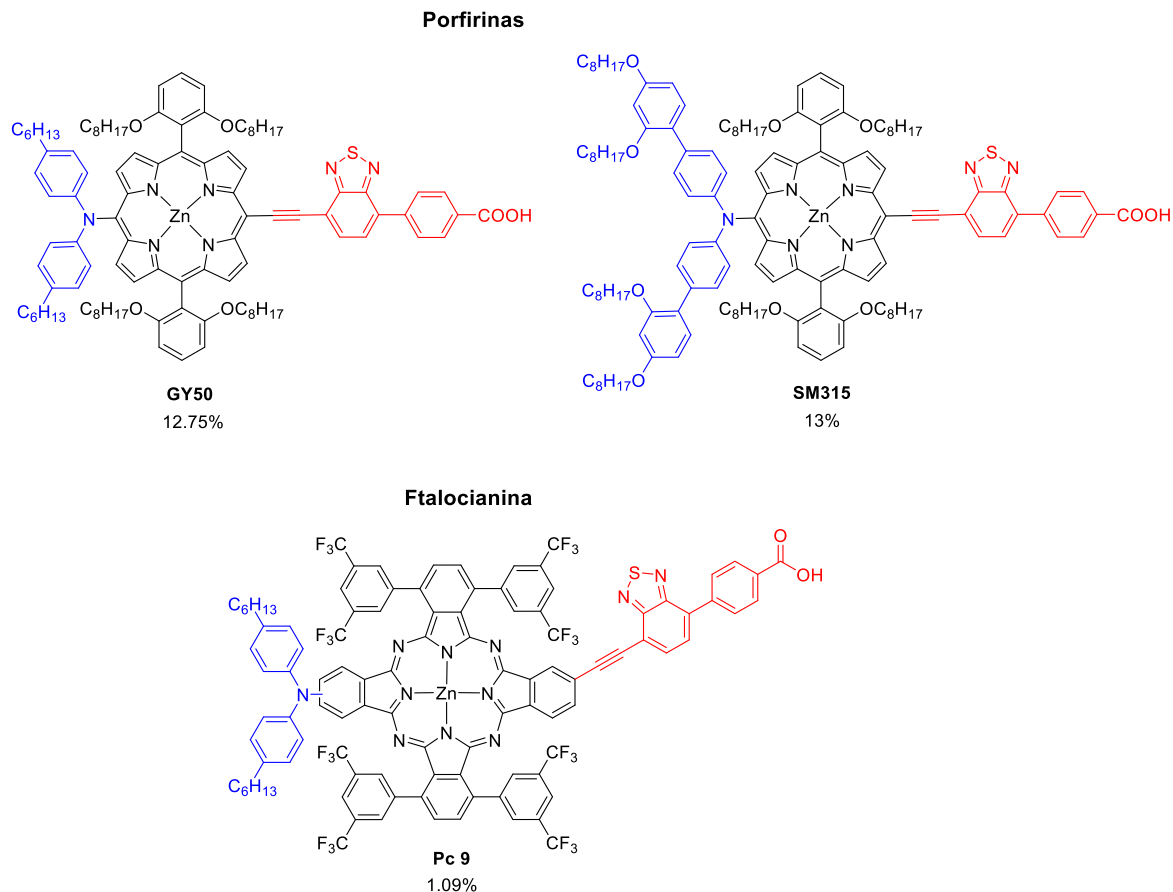
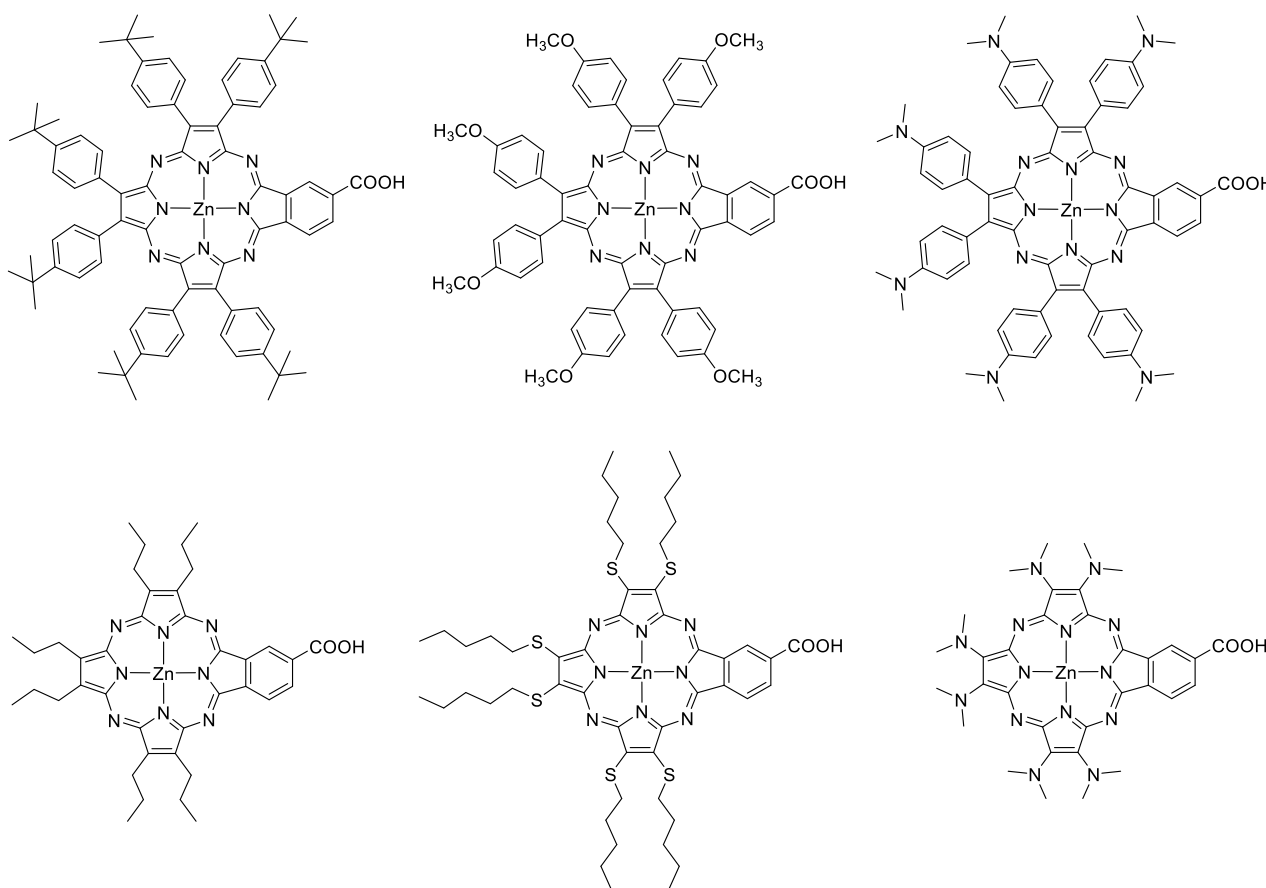


Figura 9. Ejemplos de los fotosensibilizadores de tipo D- π -A más eficientes basados en porfirinas y un ejemplo de ftalocianinas (abajo) con unidades dadoras y aceptoras similares. Cada una con sus valores de PCE (%) descritos bajo condiciones standard de sol AM1.5G usando un electrolito de cobalto.

Las porfirazinas son un tipo de compuestos bastante inexplorados y especialmente, su aplicación en células solares ha sido poco estudiada. No obstante, las Pzs, además de compartir tanto propiedades redox como ópticas con las Pc (que han sido ampliamente estudiadas entre otras aplicaciones, para DSSC), presentan ciertas ventajas frente a éstas. Las porfirazinas por su amplio rango de absorción entre 300 y 720 nm pueden ser consideradas como tintes pancromáticos. La ausencia de los anillos bencénicos que presentan las Pzs frente a Pcs proporciona macrociclos con una superficie π más pequeña, lo que puede permitir una mejor solubilidad y una reducción de la agregación molecular en relación con sus homólogos de ftalocianina.

Recientemente, nuestro grupo de investigación ha preparado una serie de Pzs de tipo **A₃B** (Figura 10)⁵⁷ con seis grupos dadores diferentes en la periferia (unidades **A**) del macrociclo y una subunidad de ácido isoindolcarboxílico como unidad **B**.

El dador electrónico unido a la periferia de la porfirazina produce fuertes perturbaciones en las propiedades electrónicas y redox de los colorantes. Las energías de sus orbitales frontera HOMO y LUMO, estimadas a partir de los datos ópticos y redox, así como con cálculos de DFT, aumentan con la funcionalización con aminas, mientras que disminuyen con la funcionalización con tioéteres, grupos *p*-metoxifenilo o *p*-*tert*-butilfenilo. La interacción efectiva de la sustitución periférica con el macrociclo produce cromóforos con absorción pancromática entre 300 y 750–850 nm. Sin embargo, estos compuestos presentaron muy baja eficiencia en DSSCs.



⁵⁷ Fernández-Ariza, J.; Urbani, M.; Rodríguez-Morgade, M. S.; Torres, T. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, 24 (11), 2618.

Figura 10. Estructura química de porfirazinas diseñadas como fotosensibilizadores⁷

No obstante, la Pz **TT112** (Figura 11)⁴⁸ alcanzó un PCE de 3.42% bajo iluminación solar completa (AM1.5G). Esta Pz está constituida de seis funciones de *n*-propilo unidas directamente a tres de los anillos de pirrol (unidades **A**) y una unidad ácido isoindolcarboxílico como la cuarta unidad (unidad **B**). La eficiencia de la **TT112** es comparable a la encontrada para la Pc **TT1** (Figura 11), en las mismas condiciones experimentales (η = 3.65%).

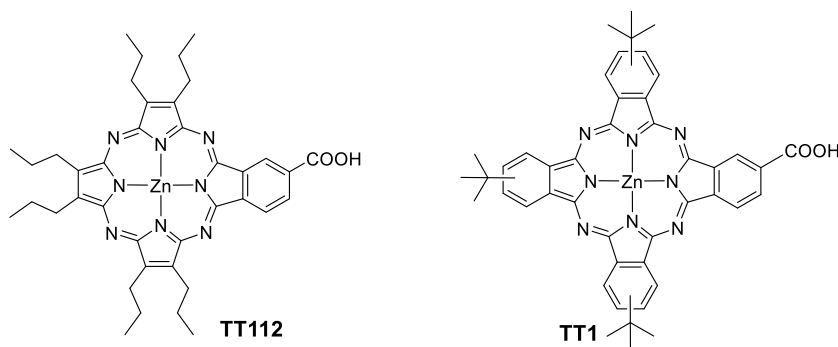


Figura 11. Estructura química de **TT112** y **TT1**

1.2 Objetivos

Con estos antecedentes y teniendo en cuenta que la introducción de diferentes espaciadores en el grupo de anclaje de un fotosensibilizador puede influir enormemente en la eficiencia de un dispositivo antena de luz,^{19,55} se decidió preparar una nueva serie de Pzs (D- π -A) de tipo **A₃B**, donde la unidad **A** está disustituida con grupos propilos y en la unidad **B** se ha modificado el espaciador entre el núcleo macrocíclico de la porfirazina y el grupo de anclaje ácido carboxílico. En el caso de las ftalocianinas, la modificación de los espaciadores entre el macrociclo y el grupo de anclaje al semiconductor inorgánico (TiO₂) permite variar la distancia fotosensibilizador-TiO₂, y adoptar distintas orientaciones del sistema macrocíclico, respecto al plano del semiconductor. La variación de estos dos parámetros modifica el acoplamiento orbitalico entre fotosensibilizador y semiconductor.

Adicionalmente, se decidió preparar derivados de Pzs de tipo **ABAC** con carácter dador-aceptor (D- π -A) para su aplicación en DSSCs. Específicamente, se prepararán híbridos de metalo-ftaloporfirazinas (Pz/PcPz), con grupos voluminosos de tipo dador-aceptor en la periferia, capaces de afectar sus propiedades de agregación y de inyección, debido a la extensión de la conjugación y, por tanto, su potencial como fotosensibilizadores para DSSCs. Este tipo de estudios nunca se ha realizado en el área de las porfirazinas, probablemente debido a las dificultades para sintetizar precursores de tipo maleonitrilo o porfirazinas adecuadamente funcionalizadas para tal fin.

El objetivo de este capítulo es, por tanto, sintetizar nuevos fotosensibilizadores basados en derivados de porfirazina de tipo **A₃B** y **ABAC** (Figura 12) para evaluar su aplicación en DSSCs. Se busca que estos compuestos sean capaces de: absorber luz eficientemente en la región del rojo e infrarrojo, generar estados de separación de carga de larga vida y autoorganizarse a nivel supramolecular para mejorar la morfología de los componentes activos en los dispositivos.

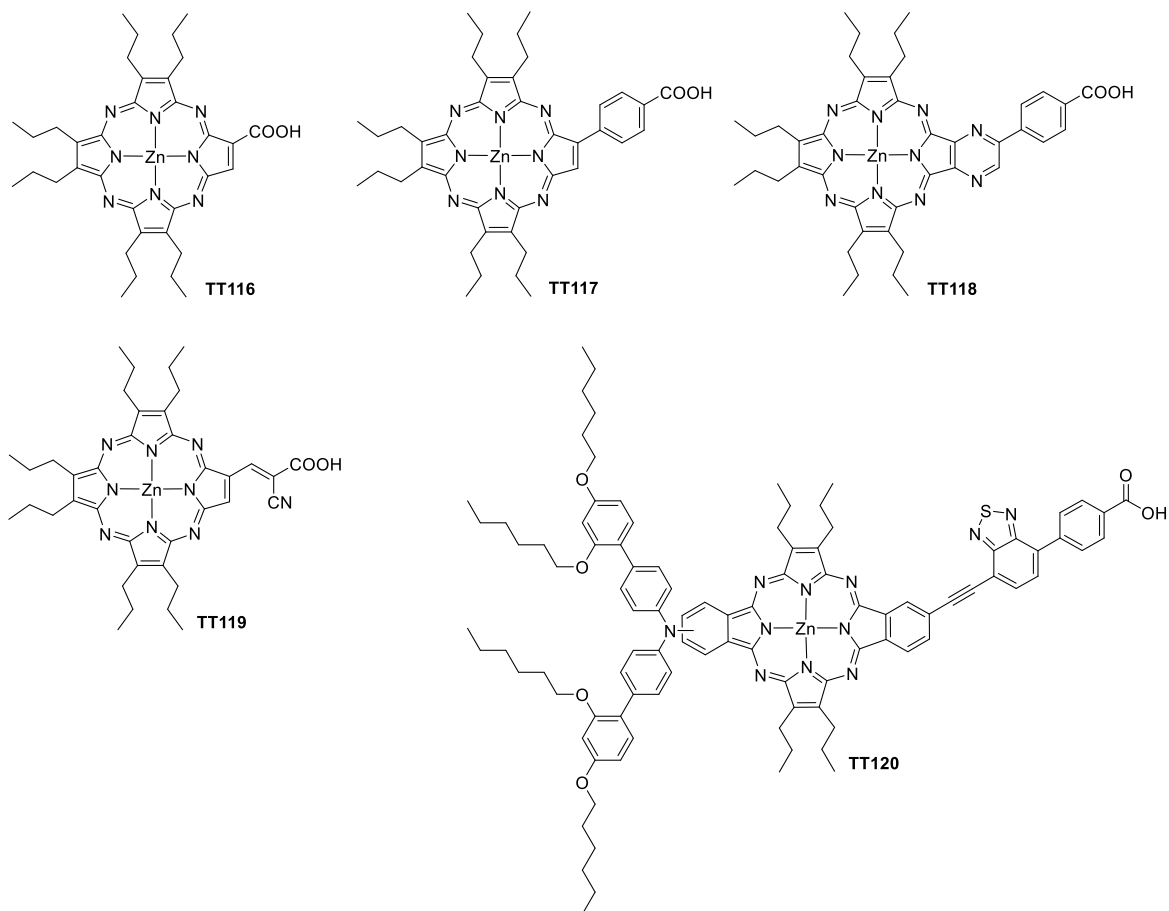


Figura 12. Derivados de porfirazinas A₃B y ABAC diseñados.

Los objetivos específicos para este trabajo son los siguientes:

1. Preparar una serie de porfirazinas asimétricas de tipo **A₃B**; donde la unidad **B** contiene como grupo de anclaje un ácido carboxílico, el cual puede estar unido directamente a la posición β del anillo del pirrol, o mediante un espaciador.
2. Preparar derivados de porfirazinas de tipo **ABAC**; donde la unidad **B** contiene grupos voluminosos, de los cuales uno de ellos contiene como grupo anclaje un ácido carboxílico.
3. Evaluar la influencia de las diferentes unidades **B** y **C** en las propiedades optoelectrónicas de las porfirazinas preparadas.
4. Evaluar la eficiencia fotovoltaica de las Pzs objeto de estudio en DSSCs basadas en TiO₂.

La Pz más sencilla de la serie **A₃B** sería **TT116**, que conserva la estructura del modelo **TT112**, en las unidades **A**, mientras que la unidad **B** contiene un ácido carboxílico unido directamente a la posición β del anillo de pirrol. Las Pzs **TT117** y **TT119** contienen

espaciadores *p*-fenileno y ácido cianoacrílico, que han probado ser adecuados en el diseño de fotosensibilizadores basados en porfirinas⁵⁸ y ftalocianinas⁴⁰. De estos dos, el último acentúa el carácter dador-aceptor del fotosensibilizador, con lo que se crearía un gran dipolo intramolecular que daría lugar al particionamiento de orbitales (*orbital partitioning*, *OP*). Esto ocurre cuando en la parte dadora los coeficientes del HOMO son altos, mientras los coeficientes del LUMO se concentran en la parte aceptora de la molécula. El OP favorece la separación de carga y, por lo tanto, la inyección de electrones desde el LUMO del fotosensibilizador al semiconductor, por ello es deseable a la hora del diseño de fotosensibilizadores para DSSCs.

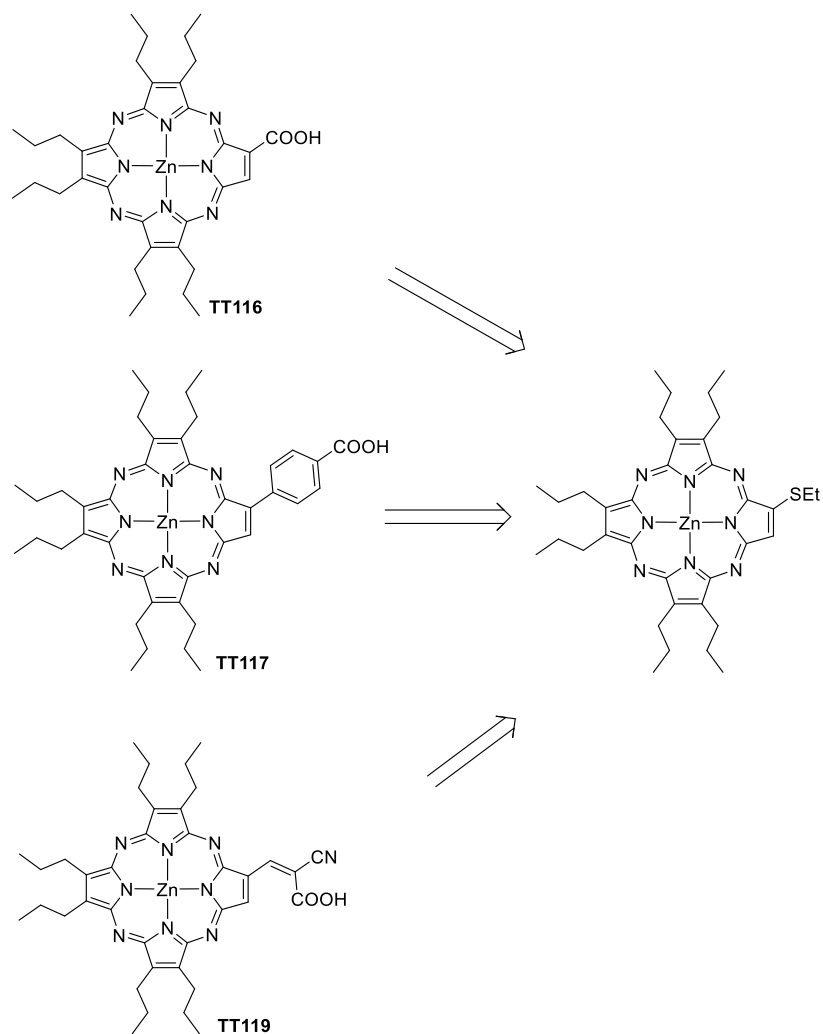
Con la Pz **TT118** se pretende aumentar el carácter de dipolo de la Pz, con su consiguiente particionamiento de orbitales, mediante la incorporación de una unidad de pirazina fusionada al pirrol de la unidad **B**. Esta unidad de pirrolo[3,4-*b*]pirazina deberá estar sustituida con un ácido carboxílico, unido directamente, o a través de un conector de tipo fenileno. Actualmente, no existen antecedentes en la literatura de aplicaciones de pirazino-porfirazinas en DSSCs y tampoco de sistemas dador-aceptor de este tipo.

La preparación de las Pzs **TT116**, **TT117** y **TT119** se llevaría a cabo a partir del precursor común mostrado en el Esquema 1, mediante reacciones de acoplamiento de Liebeskind-Srogl⁵⁹ con ácidos borónicos adecuados.

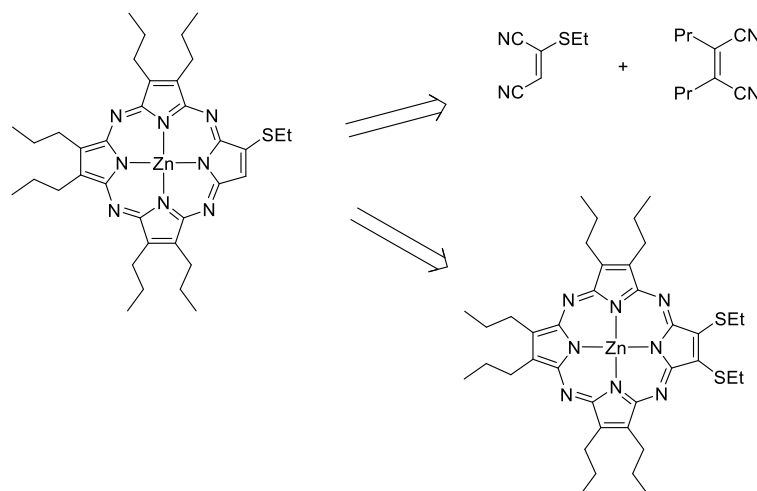
Para ello se haría necesaria la síntesis de la Pz precursora monosustituida con una unidad tioeter. La síntesis se podría realizar mediante reacción de ciclotetramerización cruzada de un derivado de monosulfanilmaleonitrilo y 2,3-dipropilmaleonitrilo. Alternativamente, puede obtenerse mediante reacción de desulfuración del derivado disustituido (Esquema 2), en presencia de CrCl₂.

⁵⁸ Luo, J. H.; Li, Q. S.; Yang, L. N.; Sun, Z. Z.; Li, Z. S. *RSC Adv.* **2014**, 4 (39), 20200.

⁵⁹ Liebeskind, L. S.; Srogl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (45), 11260.



Esquema 1. Retrosíntesis de Pz TT116, TT117 y TT119.

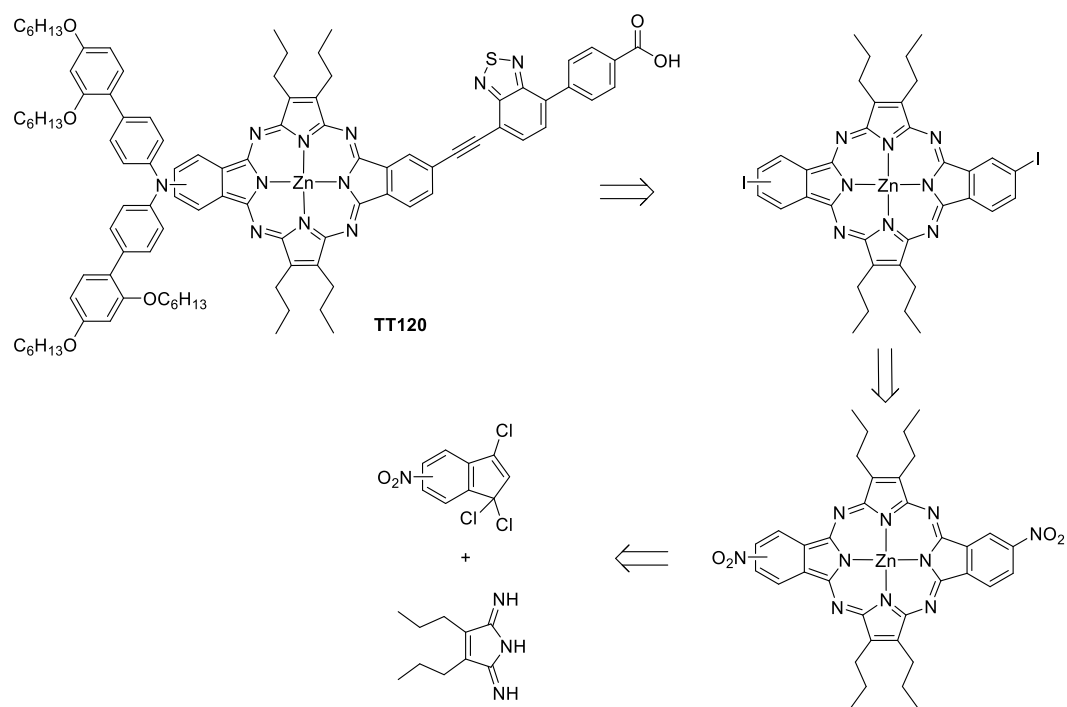


Esquema 2. Retrosíntesis de la Pz precursora

El diseño del híbrido de tipo **ABAC** se basa en la estructura de la porfirina **SM315** presentada en la Figura 9. Los anillos de porfirazinas presentan una menor agregación en disolución que las ftalocianinas, y el papel de los grupos propilo unidos a las unidades de pirrol es el de proporcionar solubilidad. Tanto la unidad dadora (D) como la aceptora (A) son los mismos motivos, diarilamina y benzotiadiazol (BDT presentes en **SM315**).

Como se muestra en el Esquema 3, para la obtención de los híbridos Pz/Pc de tipo **ABAC**, se debe preparar en primer lugar, el precursor con grupos reactivos diiodo (**ABAB**); para ello se preparará la Pz/Pc portadora de grupos nitro por el método de condensación directa a partir del derivado de tricloroisindolenina. Comparado con el método de condensación cruzada, este método permite obtener directamente el derivado de Pz como base libre, además de reducir el número de Pzs obtenidos de seis (**A₄**, **A₃B**, **ABAB**, **AABB**, **AB₃** y **B₄**) a tres (**A₄**, **A₃B** y **ABAB**). Posteriormente, los grupos nitro pueden ser reducidos a aminas,⁶⁰ y su posterior diazotación dará lugar al derivado diiodado. El derivado asimétrico **TT120** se obtendrá a partir del derivado diiodado utilizando química de paladio.

⁶⁰ Kandaz, M.; Michel, S. L. J.; Hoffman, B. M. J. *Porphyryns Phthalocyanines*. **2004**, 700.



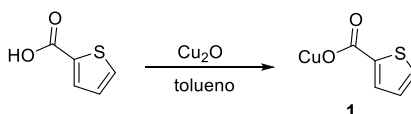
Esquema 3. Retrosíntesis desde los precursores para obtener **TT120**.

1.3 Resultados y discusión

1.3.1 Síntesis de porfirazinas asimétricas de tipo A₃B para su aplicación en DSSCs

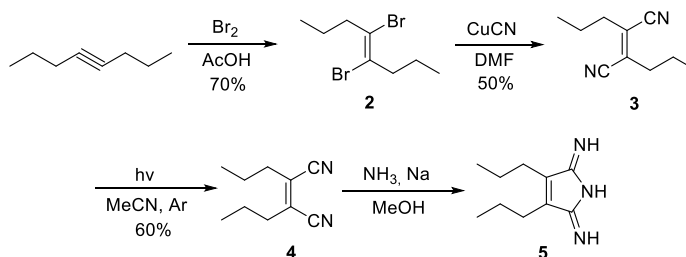
1.3.1.1 Síntesis de precursores

Para llevar a cabo las reacciones de acoplamiento de Liebeskind-Srogl, se preparó el cocatalizador de cobre, CuTC **1**, el cual se sintetizó como se muestra en el Esquema 4, siguiendo el procedimiento descrito⁶¹.



Esquema 4. Síntesis de CuTC

La síntesis del precursor 2,3-dipropilmaleonitrilo se describe en el Esquema 5⁶². La ruta sintética consiste en la bromación de 4*E*-octino con una solución de bromo en ácido acético, para obtener 4,5-dibromocteno (**2**). La cianación de **2** con CuCN produce 2,3-dipropilfumaronitrilo (**3**), el cual, mediante fotoisomerización con luz UV ($\lambda > 190$ nm), produce 2,3-dipropilmaleonitrilo (**4**) en rendimientos moderados. El tratamiento de **4** con amoníaco en metanol, en presencia de metóxido sódico produce 3,4-bis-(*n*-propil)-pirrolina-2,5-diimina (**5**)⁶³, siguiendo el procedimiento habitual utilizado en nuestro grupo de investigación.



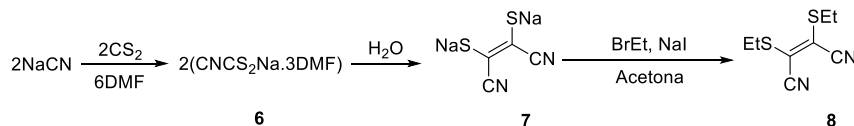
Esquema 5. Síntesis de precursores **4** y **5**

⁶¹ Higashino, T.; Rodríguez-Morgade, M. S.; Osuka, A.; Torres, T. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (31), 10353.

⁶² Lange, S. J.; Nie, H.; Stern, C. L.; Barrett, A. G. M.; Hoffman, B. M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (25), 6435.

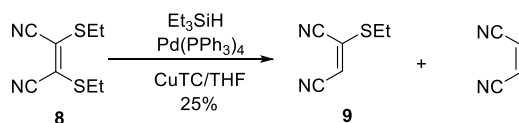
⁶³ Nie, H.; Barrett, A. G. M.; Hoffman, B. M. *J. Org. Chem.* **1999**, *64* (18), 6791.

La preparación de ditioetilmaleonitrilo **8**⁶⁴, se llevó a cabo mediante alquilación de maleonitrilobistiolato disódico **7**⁶⁵ (Esquema 6).



Esquema 6. Síntesis de maleonitrilo 8

El derivado de maleonitrilo monosustituido **9** se preparó mediante una reacción de desulfuración controlada de uno de los grupos tioetilo de **8**, utilizando condiciones de reacción descritas en el Esquema 7.³⁵ El tratamiento de **8** con un equivalente de CuTC y dos de trietilsilano condujo a una mezcla del material de partida, el derivado monodesulfurado y el maleonitrilo. Después de la separación por cromatografía en columna, se obtuvo **9** con un rendimiento del 25% como un aceite amarillo.



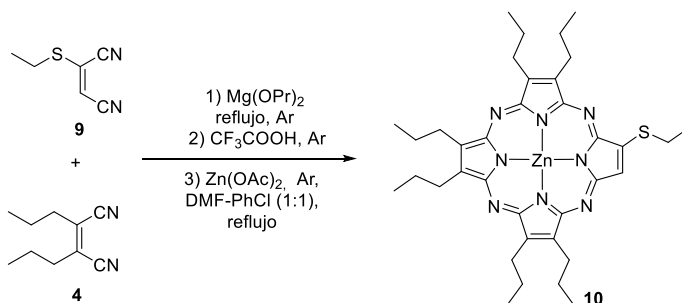
Esquema 7. Síntesis de maleonitrilo 9

La Pz **10** se sintetizó en primera instancia por reacción de ciclótetramerización de Linstead⁶⁶ de una mezcla 5:1 de los derivados dinitrilo **4** y monotioetilmaleonitrilo **9**, en presencia de *n*-butóxido de magnesio, seguido de desmetalación con ácido trifluoroacético (TFA) y posterior remetalación con acetato de zinc, en las condiciones estándar (Esquema 8). Los datos ¹H-RMN de Pz **10**, confirman la estructura reportada para este compuesto.³⁵

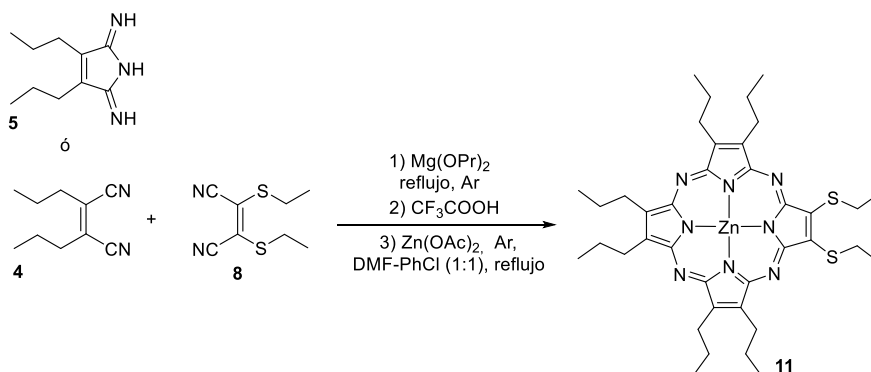
⁶⁴ Doppelt, P.; Huille, S. *New J. Chem.* **1990**, *14*, 607.

⁶⁵ Davison, A.; Holm, R. H.; Benson, R. E.; Mahler, W. In *Inorganic Syntheses*; **1967**; Vol. X, pp 8-26.

⁶⁶ R. P. Linstead, M. Whalley, *J. Chem. Soc* **1952**, 4839.

**Esquema 8. Síntesis de Pz 10**

Como alternativa para la preparación de la Pz **10**, la ciclotetramerización del bis-tioetilmaleonitrilo **9** con **4** o **5**, seguida de desmetalación y remetalación con Zn (II) dio lugar a **11** (**Esquema 9**), con un rendimiento del 9% después de su aislamiento por cromatografía de columna en gel de sílice.

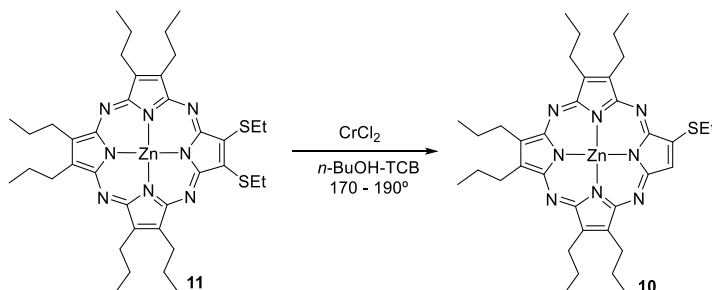
**Esquema 9. Síntesis de Pz 11**

La estructura de **11** se confirmó por espectroscopía ^1H -RMN, donde se observaron señales a δ 4.33 (q, $J = 7.4$ Hz) correspondientes a los dos metilenos de los grupos etilo del tioeter. Los metilos aparecen a δ 1.59 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H). Las señales de los propilos periféricos de la Pz aparecen como multipletes alrededor de 4.01 - 3.85, 2.40 y 1.36 - 1.24 ppm. En espectrometría de masas, aparece el ion molecular a m/z 748.3 y su masa exacta aparece a m/z 784.3075 en HRMS.

La Pz **11** se sometió a una reacción de desulfuración con CrCl_2 ,⁶⁷ obteniendo **10** (**Esquema 10**) con un 44% de rendimiento. Esta reacción implica una reducción del anillo

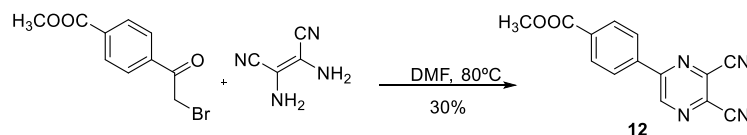
⁶⁷ Belviso, S.; Ricciardi, G.; Lelj, F.; Scolaro, L. M.; Bencini, A.; Carbonera, C. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2001**, No. 7, 1143.

de la porfirazina **11** por un par de electrones donado por CrCl_2 , y la expulsión de EtSH , con la regeneración del anillo de pirrol. Este proceso es posible porque el ion cromo (II) es un reductor fuerte y la porfirazina **11** se reduce fácilmente debido a los efectos electrónicos de los sustituyentes periféricos.



Esquema 10. Síntesis de la porfirazina precursora **10**, a partir de **11**.

El derivado pirazina-2,3-dicarbonitrilo **12** se preparó como se indica en el Esquema 11 con un 30% de rendimiento, a partir de la α -bromocetona correspondiente y diaminomaleonitrilo en DMF a 80° , durante 4 horas. El aumento del tiempo de reacción hace que disminuya el rendimiento, según lo observado mediante el seguimiento de la reacción durante 24h, posiblemente debido a la descomposición del producto. En el espectro ^1H -RMN mostrado en la Figura 13, se observó la señal para el protón correspondiente al anillo de la pirazina, hacia 9.35 ppm como un singlete; los protones del anillo aromático unido en posición *para* a la pirazina aparecen como un multiplete entre 8.30-8.14 ppm y la señal a 3.99 ppm (s, 3H) corresponde al grupo metoxilo. En el espectro infrarrojo se observa la banda de tensión $\text{C}\equiv\text{N}$ de los grupos nitrilo a 2238 cm^{-1} y hacia 1710 (tensión $\text{C}=\text{O}$), 1011 y 1278 (tensión $\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} las bandas correspondientes al grupo carbonilo. El ion $[\text{M}^+ + \text{Na}]$ se observa a $m/z = 287.0539$ por espectrometría de masas (ESI-MeOH + NaI).



Esquema 11. Síntesis de **12**

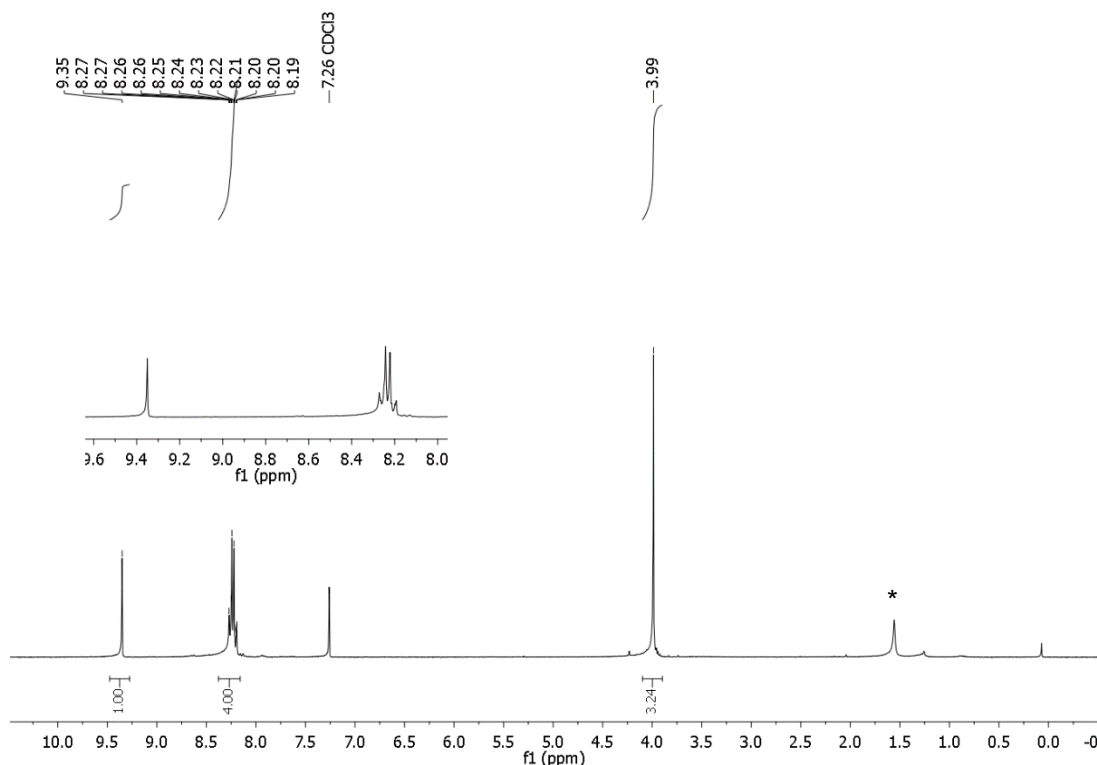
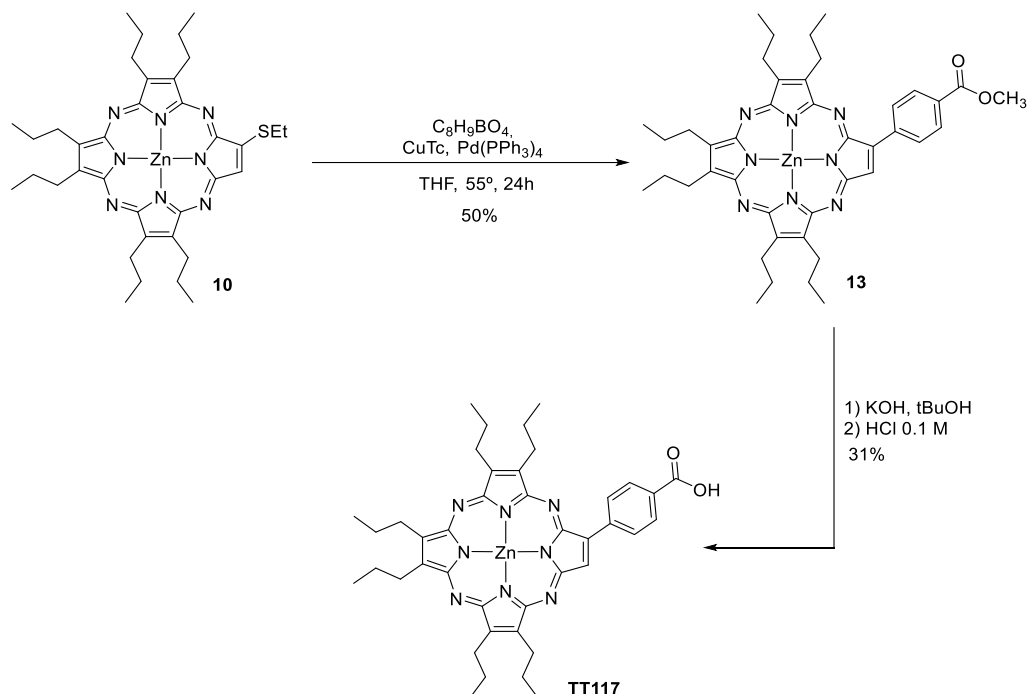


Figura 13. Espectro de ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) de **12**. * H_2O .

1.3.1.2 Síntesis de derivados de Porphirazina de tipo A_3B para DSSC

La ruta sintética diseñada para la obtención de las Pzs **TT116**, **TT117** y **TT119**, se basa en la metodología desarrollada por Liebeskind y Srogl⁵⁹, que consiste en la reacción de acoplamiento mediada por paladio y cobre (I), (CuTC) de ácidos borónicos, con tioéteres heteroaromáticos. Así, la reacción de **10** con ácido 4-metoxycarbonilfenilborónico, en presencia de CuTC, dio lugar a **13**. La hidrólisis de **13** con una solución de KOH en *t*-BuOH, seguida de acidificación con una solución diluida de HCl (Esquema 12), dio lugar al fotosensibilizador **TT117**. El rendimiento global del proceso fue del 15 % a partir de **10**.



Esquema 12. Síntesis de Pz **TT117**

En la Figura 14, se muestra el espectro ^1H -RMN de las Pzs **TT117** y **12**. El grupo metoxilo de **13** aparece como un singlete a 3.99 ppm. A campo bajo del espectro se observan las señales del anillo bencénico, que aparecen como dos dobletes muy bien definidos a 9.48 y 8.41 ppm ($J = 8.1$ Hz). La señal del protón unido directamente al anillo de pirrol aparece a 9.60 ppm. En EM se observa el ion molecular a $m/z = 762 - 769$ y la masa exacta a $m/z = 762.3343$. El espectro de infrarrojo muestra la banda correspondiente al grupo carbonilo a 1718 cm^{-1} .

En el espectro ^1H -RMN de Pz **TT117**, se observa la ausencia de la señal del grupo metoxilo de Pz **13**. El espectro IR permite observar entre $3311\text{-}2527\text{ cm}^{-1}$, la señal debida a tensión del grupo OH. El ion molecular se observa en EM a $m/z = 748 - 755$ y la masa exacta hallada fue de m/z 748.3186.

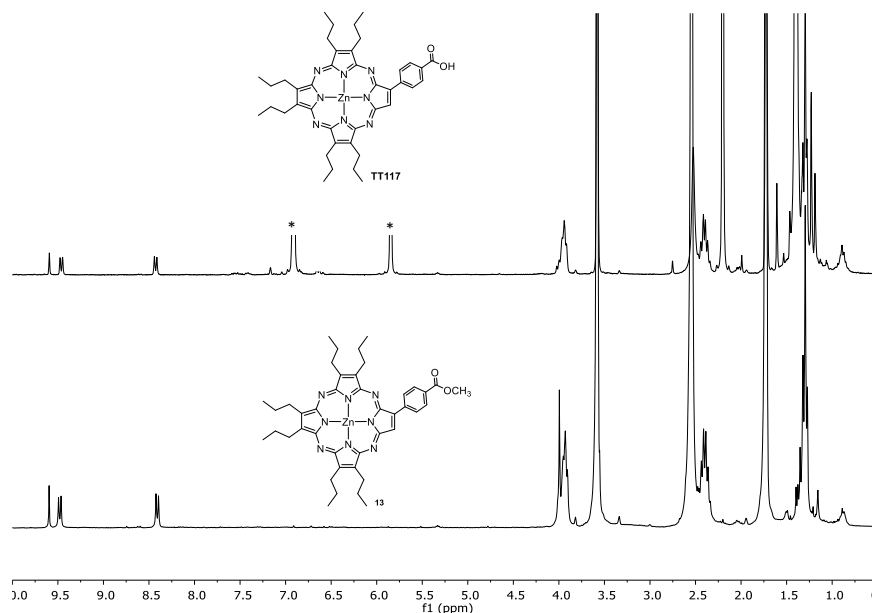
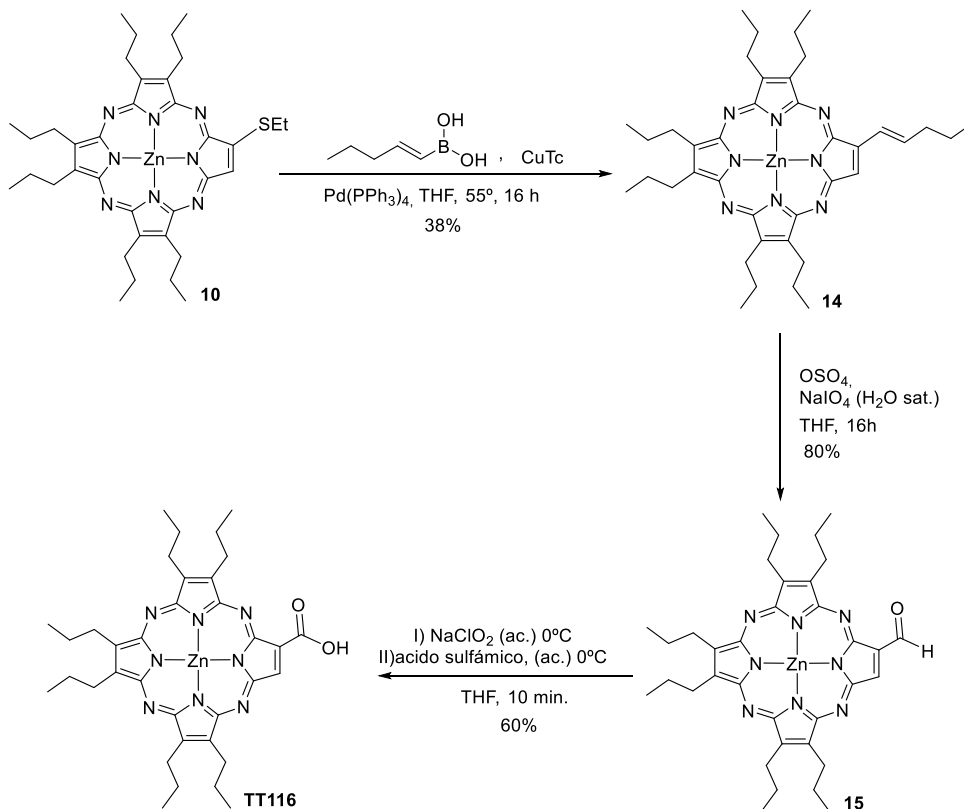
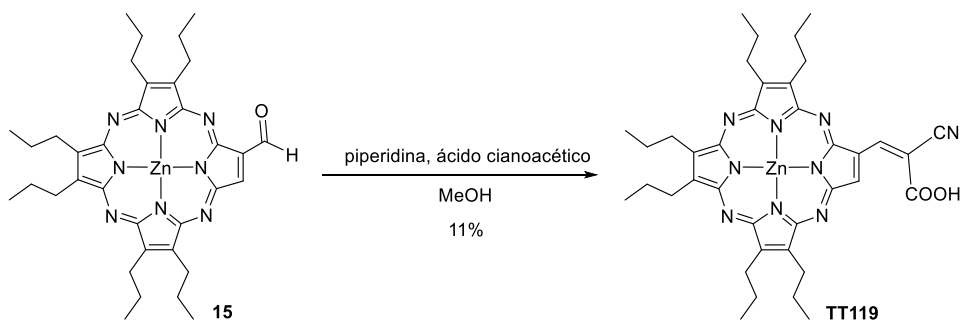


Figura 14. Espectro de ^1H -RMN (THF-d_8) de **13** (abajo) y **TT117** (arriba). *BHT.

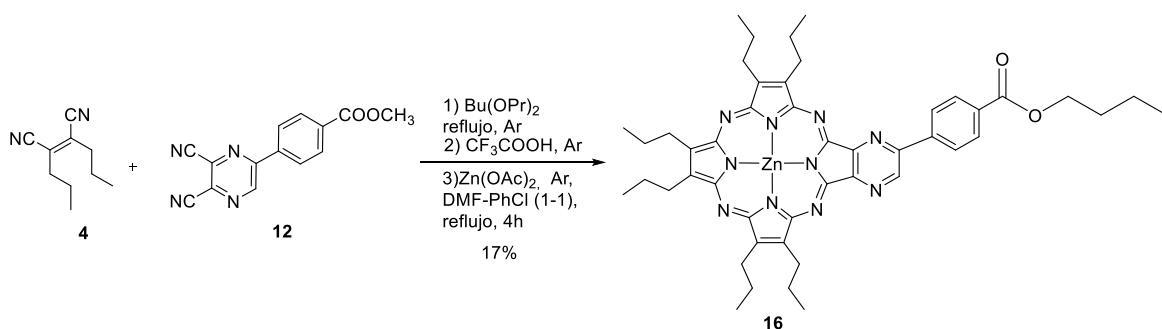
La preparación de la Pz **TT116**,³⁵ se llevó a cabo en tres etapas de síntesis, como se indica en el Esquema 13. La etapa clave del proceso implica la ruptura oxidativa de **14** con OSO_4 y NaIO_4 , obteniéndose el aldehído **15**. Una segunda reacción de oxidación con NaClO_2 y ácido sulfámico dio lugar al ácido carboxílico **TT116**. El rendimiento global del proceso fue de 19 % a partir de **10**.

Esquema 13. Síntesis de la Pz **9**.

La porfirazina **TT119** se preparó con un 11 % de rendimiento a partir de la formil porfirazina **15**, a través de una condensación de Knoevenagel, mediante tratamiento con piperidina y ácido cianoacético, a reflujo de metanol (Esquema 14).

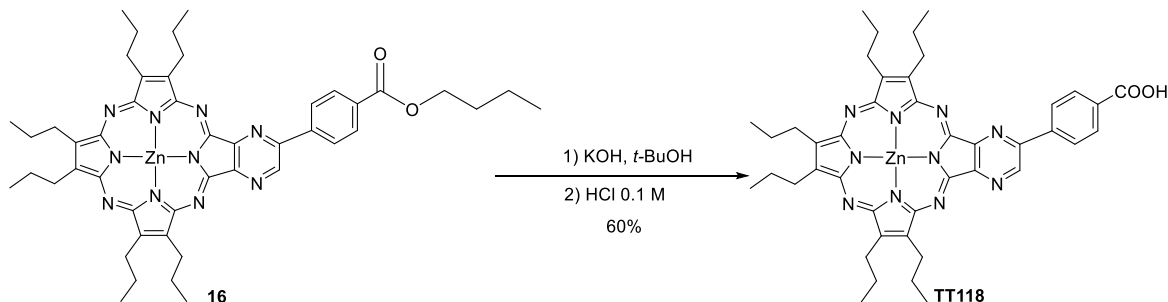
Esquema 14. Síntesis de Pz **TT119**.

La pirazinoporfirazina **TT118** se sintetizó mediante reacción de ciclotetramerización cruzada de Linstead de los derivados dinitrilo **4** y **12**. En estas condiciones, la unidad éster sufrió una reacción de transesterificación que proporcionó la correspondiente mezcla de porfirazinas **A₄** y **A₃B**, principalmente, como ésteres de butilo. El macrociclo **A₃B** se aisló por cromatografía de columna en gel de sílice (eluyente CHCl₃/Tol, 7:3) en gradiente creciente de polaridad), después de la desmetalación y la posterior metalación con Zn(OAc)₂, obteniendo **16** con un rendimiento del 17% (Esquema 15). El espectro ¹H-RMN de **16** muestra una señal a $\delta = 9.99$ ppm (s, 1H) correspondiente al protón del anillo de la pirazina. Asimismo, se observaron las señales aromáticas del anillo de benceno *p*-sustituido a δ 8.86 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H) y 8.38 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), además de las señales del grupo butilo a $\delta = 4.43$, 1.86, 1.66 - 1.56 y 1.08 ppm y las señales alifáticas correspondientes a los grupos propilo del macrociclo.



Esquema 15. Síntesis de la Pz **16**.

La hidrólisis de la función éster de la Pz **20**, se llevó a cabo mediante tratamiento con una solución de KOH en *t*-BuOH, seguido de acidificación con una solución diluida de HCl, dando lugar a **4** con un 60% de rendimiento tras la purificación por cromatografía en gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla Tol/THF (2:1) y luego THF/MeOH (1:1), (Esquema 16). En el espectro ¹H-RMN se evidencia la pérdida del grupo butilo con respecto a su precursor (Figura 15).



Esquema 16. Preparación de **TT118**.

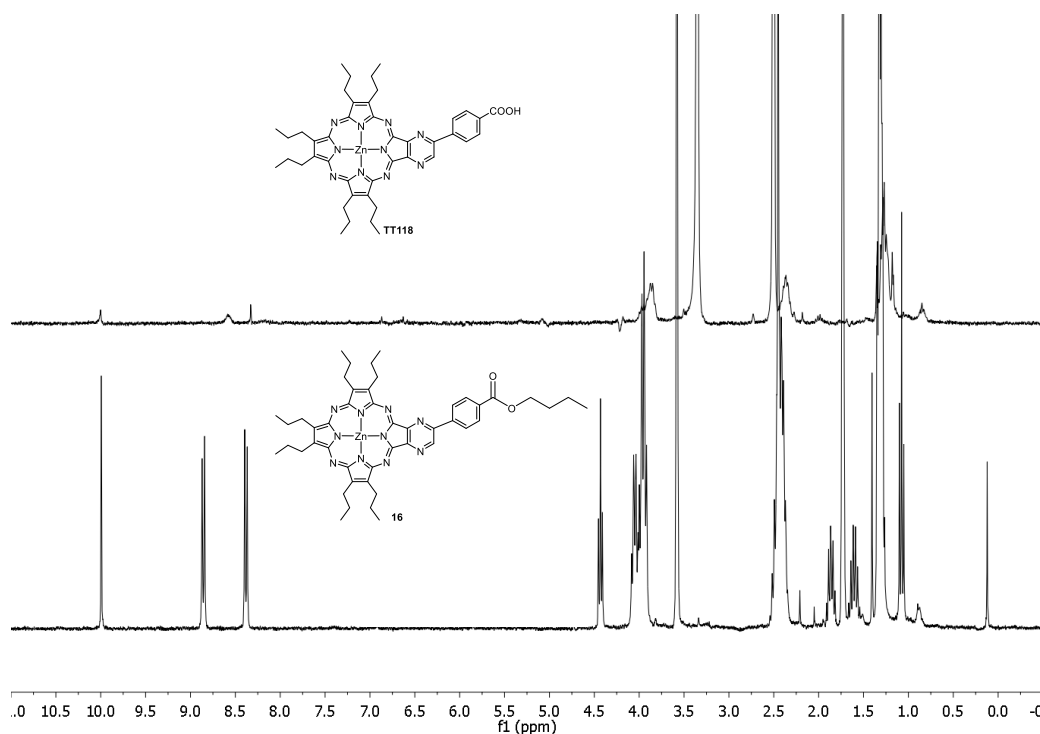


Figura 15. Espectro ^1H -RMN de **16** (abajo) y **TT118** (arriba).

1.3.1.1 Propiedades ópticas

Todas las porfirazinas preparadas muestran las bandas típicas Soret entre 300 y 450 nm y Q entre 520 y 650 nm, aunque se observan diferencias entre ellas. El paso de ésteres a sus derivados ácidos carboxílicos produce diferencias muy pequeñas en el espectro de absorción. Así, la Pz **TT117** y su precursor **13**, presentan mínimas diferencias en sus coeficientes de extinción molar, como se observa en la Figura 16a y ambas presentan su máximo de absorción a 622 nm. La pirazinoporfirazina **TT118** presenta diferencias un poco más acusadas entre sus coeficientes de extinción molar, además de un desplazamiento batocrómico de la banda Q de **TT118** con respecto a la de su precursor **16** (616 y 610 nm respectivamente) (Figura 16b).

Salvo la Pz **TT118**, que presenta una única banda Q a $\lambda_{\text{máx}} = 616$ nm, el resto de las Pzs presenta desdoblamientos más o menos acusados de su banda Q, con valores para Q_x y Q_y de 591 y 622 nm en **TT117**, 581 y 618 nm en **TT116** (Figura 16c), y 589 y 638 nm en **TT119**, respectivamente (Figura 16d). Este desdoblamiento proviene de la reducción de simetría con respecto a los sistemas de tipo **A₄** al tratarse de sistemas **A₃B**.

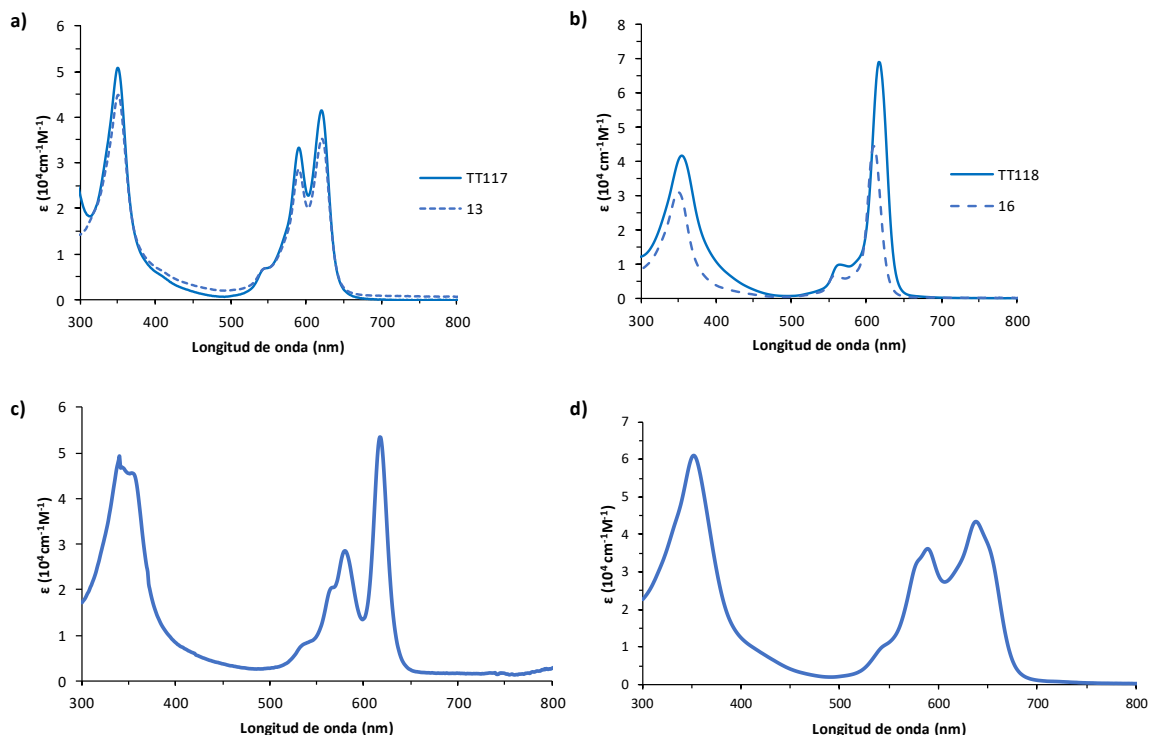


Figura 16. Espectro UV a) Pz **TT117** vs **13**, b) Pz **TT118** vs **16**, c) Pz **TT116** y d) Pz **TT119** en THF.

La serie de Pzs **TT116-TT119**, presenta coeficientes de absorción molar más bajos que **TT112** en su banda Q, debido fundamentalmente al desdoblamiento de esta banda. Por otra parte, el progresivo desplazamiento batocrómico del punto medio de las bandas Q en **TT116**→**TT117**→**TT119**→**TT118**, parece corresponderse con la progresiva extensión de la conjugación al pasar de la Pz **TT116** a la **TT118**. La Tabla 1 resume las bandas características de cada compuesto.

Tabla 1. Longitudes de onda de absorción de las Pzs **TT112** y **TT116-TT119**.

Porfirazina	λ_{max} (nm) (log ϵ)	
	Banda Q	Banda de Soret
TT112	615 (5.07), 560 (4.25)	346 (4.78).
TT116	618 (4.65), 581 (4.36), 570 (sh), 544 (3.83),	355 (4.54), 344 (4.54).
TT117	622 (4.6), 591 (4.5), 544 (3.8),	414 (sh), 351 (4.7).
TT118	616 (4.8), 564 (4.0)	354 (4.6).
TT119	654 (sh), 638 (4.6), 589 (4.5), 578(sh), 541 (sh),	352 (4.8).

Al igual que en la **TT112**, la Pz **TT118** presenta una banda Q única que la diferencia del resto de las porfirazinas de la serie, sugiriendo una interacción más fuerte de las funciones de ácido carboxílico y sus espaciadores con el núcleo central de la Pz, en los derivados **TT116**, **TT117** y **TT119**, comparado con la interacción producida en las Pzs **TT112** y **TT118**, donde los ácidos carboxílicos y sus espaciadores interaccionan con el macrociclo a través de anillos fusionados de benceno y 1,4-pirazina, respectivamente.

1.3.1.2 Cálculos teóricos de energía de los orbitales HOMO-LUMO de TT116-119

Para que el proceso de inyección de electrones sea termodinámicamente posible, el nivel del orbital LUMO del colorante debe estar por encima de la banda de conducción del TiO_2 ($E_{\text{TiO}_2} = -4.00 \text{ eV}$), y el sobrepotencial resultante satisfacer un valor mínimo para que sea eficiente. Al mismo tiempo, la diferencia de energía potencial entre el nivel del orbital HOMO del colorante oxidado (p. ej., el catión de la porfirazina) debe ser más bajo en energía que el potencial del par redox (I_3^-/I^- , $E_{\text{redox}} = -4.75 \text{ eV}$).⁴¹ Se cree que es necesaria una diferencia de potencial mínima de $\sim 500 \text{ mV}$ para la regeneración eficiente del colorante cuando se utiliza un electrolito líquido a base de yodo estándar.

Con el fin de proporcionar información sobre las propiedades electrónicas de los colorantes, se realizaron cálculos de DFT en los niveles B3LYP/3-21G para la optimización geométrica y B3LYP/ -31G (d,p) para el cálculo de los niveles energéticos, de las porfirazinas **TT116-119** utilizando el paquete GAUSSIAN 09. Los orbitales frontera estimados para la serie de Pzs se representan en la Figura 17.

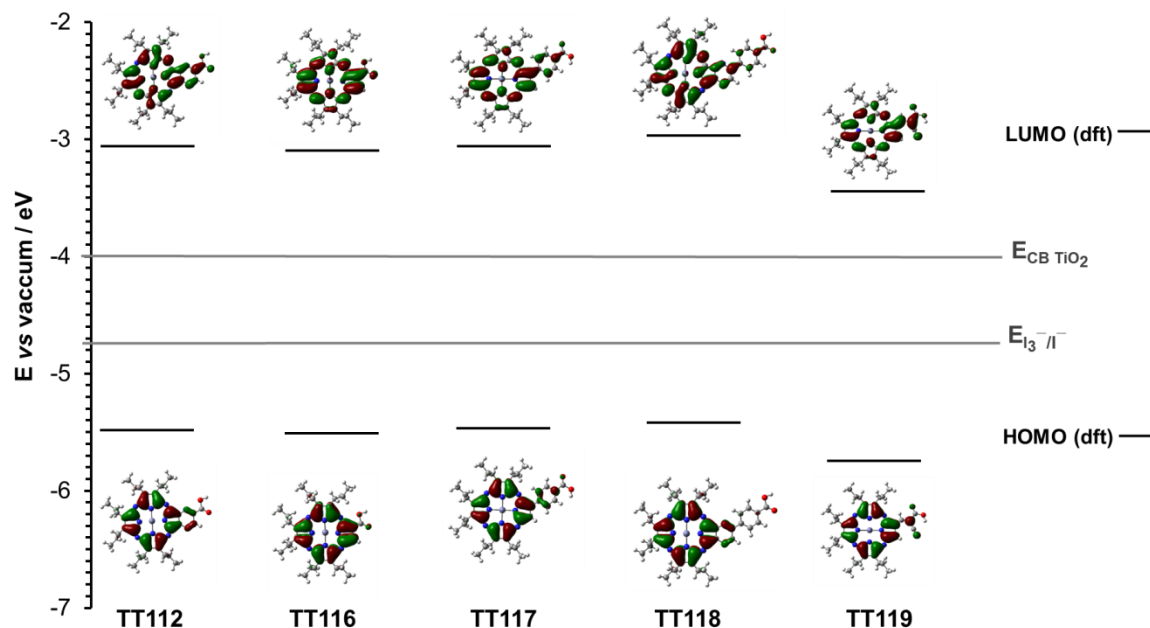


Figura 17. Orbitales HOMO y LUMO de las porfirazinas **TT112** y **TT116-119** calculados por DFT. Niveles de energía del electrolito de yoduro/triyoduro y las bandas de

conducción de óxido de titanio. Niveles de energía de los orbitales frontera estimados para **TT112** y **TT116-119** (B3LYP/6-31G(d,p)).

En general, todas las porfirazinas preparadas tienen el orbital HOMO deslocalizado sobre el macrociclo, y la deslocalización se extiende sobre el anillo de pirazina en el derivado **TT118**. En cuanto al orbital LUMO, se extiende también por el macrociclo y además sobre el grupo de anclaje, incluyendo el ácido carboxílico. Así pues, no se observa partición orbitalica para ninguno de estos derivados. Cabe destacar, que mientras la deslocalización sobre el ácido carboxílico parece efectiva en todas las porfirazinas, en los conectores bencénicos de **TT117** y **TT118** se aprecian nodos, que podrían dificultar la inyección electrónica al semiconductor.

En la Tabla 2 se muestran los niveles energéticos para los orbitales frontera obtenidos mediante los estudios computacionales. En relación con las DSSCs, se muestran los niveles de energía del par redox (I_3^-/I^-) y de la banda de conducción del óxido de titanio. Las energías de los orbitales HOMO de **TT116-119** oscilan entre $-5,41$ y $-5,72$ eV, similares a las estimadas para la **TT112** o incluso algo menores. Teniendo en cuenta estos datos energéticos, la regeneración del par redox I_3^-/I^- parece posible en todos los casos, sin grandes diferencias entre los colorantes. Tampoco se aprecian diferencias relevantes en los niveles energéticos de los orbitales LUMO, que aparecen entre $-2,97$ y $-3,45$ eV, y todos ellos son satisfactorios para una inyección eficiente en el semiconductor.

Tabla 2. Datos teóricos de los niveles de energía HOMO y LUMO (en eV) de las Pzs **TT112** y **TT116-119**.

Pz	Cálculos teóricos	
	HOMO	LUMO
TT112	-5.49	-3.06
TT116	-5.53	-3.09
TT117	-5.47	-3.06
TT118	-5.41	-2.97
TT119	-5.72	-3.45

1.3.1.3 Estudios fotovoltaicos de las porfirazinas **TT116-119** en Células Solares Fotosensibilizadas por Colorante (TiO₂-DSSCs)

Los rendimientos fotovoltaicos de las nuevas Pzs **TT116-119** (Figura 18) se determinaron en Células Solares Fotosensibilizadas por Colorante (TiO₂-DSSC) en diferentes configuraciones, tanto con co-adsorbente, concretamente ácido quenodeoxicólico,

también denominado ácido 3 α ,7 α -dihidroxi-5 β -colánico o por la abreviatura inglesa CHENO, como sin él, y utilizando dos tipos diferentes de electrolito.

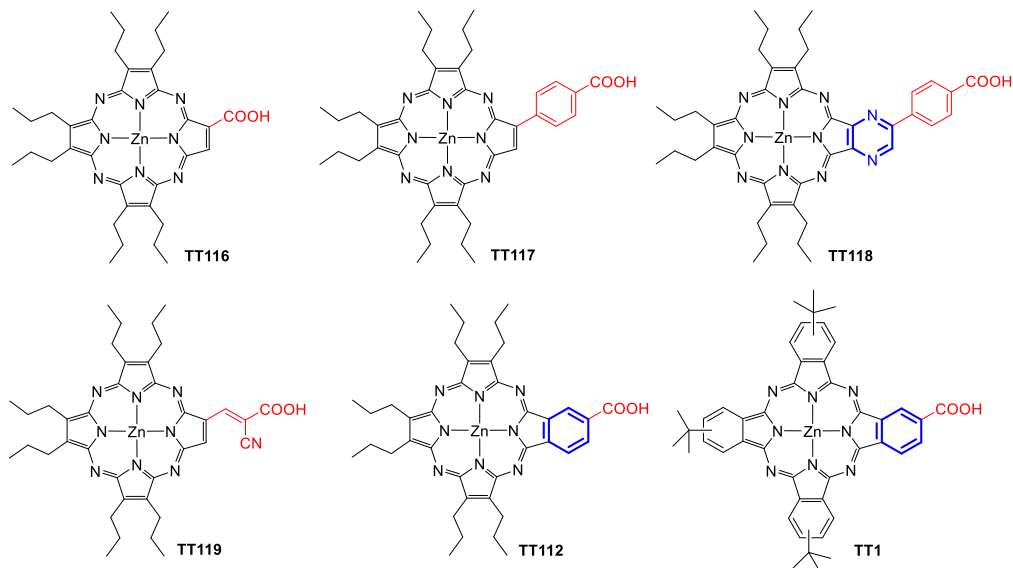


Figura 18. Estructuras moleculares de Pzs **TT116-119**, y referencias previamente estudiadas **TT1** y **TT112**.

En la Tabla 3 se resumen los valores obtenidos con las células solares sensibilizadas con las Pzs **TT116-119** comparados con una referencia bien establecida, la ftalocianina **TT1**, en condiciones estándar (1.5 AM). Las soluciones para la deposición de los colorantes consistieron en mezclas de EtOH/THF (7:3) o EtOH para **TT1** con una concentración ca. 0.1 mM del sensibilizador porfirazínico, con CHENO 10 mM, o sin co-adsorbente.

Tabla 3. Datos Fotovoltaicos de dispositivos DSSC sensibilizadas con las Pzs **TT116-119** y la referencia **TT1** adsorbidos sobre películas de 14 μm de TiO_2 . P_{in} , intensidad de luz incidente simulada con AM1.5G luz solar.

Colorante ^a	Electrolito ^b (Lil Conc.)	Dispositivo n ^o	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (mV)	F.F. (%)	P_{in} ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	η (%)
TT1 +CHENO ^{c,d}	A (0.1 M)	25	5.28	569	75.9	88.9	2.56
		26	5.89	558	74.6	88.9	2.76
TT116 +CHENO ^{c,d}	A (0.1 M)	31	0.087	466	80.3	89.0	0.04
		32	0.072	445	72.2	88.7	0.03
TT116	A (0.1 M)	47	0.051	401	68.1	88.8	0.02
TT117 +CHENO ^{c,d}	A (0.1 M)	33	0.826	458	74.9	88.7	0.32
		34	0.806	470	74.3	88.7	0.32
TT117 +CHENO ^{c,d}	B (0.5 M)	62	1.19	403	72.7	89.1	0.39
		63	1.31	387	71.3	89.1	0.41
TT118	A (0.1 M)	27	0.424	474	70.9	88.9	0.16
		28	0.579	485	69.8	88.9	0.22
TT118 +CHENO ^{c,d}	A (0.1 M)	29	0.748	480	76.1	88.9	0.31
		30	0.797	485	75.2	88.9	0.33
TT118 +CHENO ^{c,d}	B (0.5 M)	60	1.13	416	73.6	89.1	0.39
		61	0.811	405	73.0	89.1	0.27
TT119 +CHENO ^{c,d}	A (0.1 M)	43	0.089	400	76.4	89.0	0.03
		44	0.199	405	72.4	89.0	0.07

^aPara irradiación a 1 sun, $P_{\text{in}} = 100 \text{ mW cm}^{-2}$. ^bSoluciones para deposición/adsorción del colorante preparadas con 0.1 mM del fotosensibilizador (con o sin CHENO) en EtOH/THF (7:3) para **Pzs** o EtOH para **TT1** (tiempo de inmersión 18h). ^cElectrolitos basados en Iodo A and B compuestos de 0.6 M de yoduro de 1,3-dimetil imidazolio, 0.28 M de 4-tercbutil piridina, 0.04 M de I_2 , 0.05 M de tiocianato de guanidinio en acetonitrilo, que difieren solo en la concentración de yoduro de litio: 0.1M (A) y 0.5 M (B). ^dCHENO (10 mM) incorporado en la solución de deposición/adsorción.

Todas las Pzs mostraron eficiencias de conversión menores del 0,4%, muy inferiores a las de los dispositivos de control fabricados con la referencia **TT1** (2,76%). En particular, **TT116** y **TT119** dieron las eficiencias más bajas (<0.1%), siendo la razón principal la pequeña fotocorriente generada, con valores de J_{sc} que no sobrepasaron los 0.2 mA cm^{-2} , lo que puede explicarse principalmente por problemas de adsorción de estos dos colorantes. Efectivamente, aun después de 18h de sensibilización por inmersión de los fotoanodos de TiO_2 su coloración era extraordinariamente baja. Estas observaciones están en consonancia con una geometría desfavorable de anclaje debida a la pequeña longitud del grupo de unión, en concreto de una agrupación COOH en el caso de **TT116**, y de una agrupación vinil-carboxílica en el de **TT119**. No se descartan otro tipo de efectos electrónicos de los dos colorantes, que pudieran dificultar además la unión al óxido de titanio.

Por otra parte, **TT117** y **TT118**, con un grupo de anclaje carboxifenilo más largo, se adsorben bien en la superficie del dióxido de titanio dando lugar a un color azul intenso de los fotoanodos, lo que origina J_{sc} significativamente mayores, en el rango de 1 mA cm^{-2} y, por lo tanto, PCEs más altos, de 0.41% y 0.39% respectivamente para **TT117** y **TT118**, en condiciones comparables; no obstante, los rendimientos siguen siendo muy bajos. Las Figura 19 y Figura 20 representan las curvas de corriente/voltaje obtenidas de las mejores células fotosensibilizadas con **TT117** y **TT118** respectivamente.

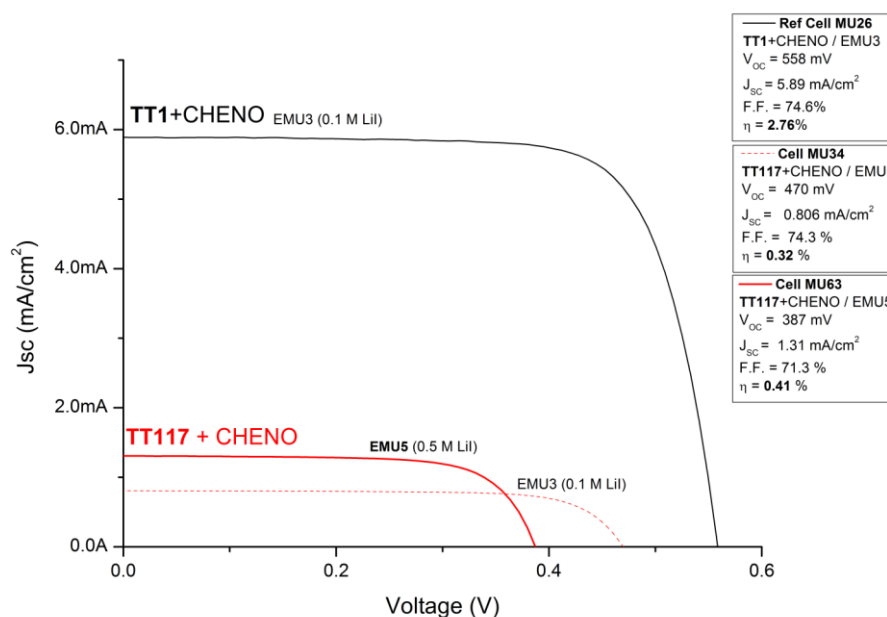


Figura 19. Curvas Corriente/Voltaje (J/V) de dispositivos sensibilizados con **TT117+CHENO** sobre películas de TiO_2 con un espesor $[8.5+4.5] \mu\text{m}$ usando un electrólito de yodo EMU3 (A) ($[\text{LiI}] = 0.1 \text{ M}$) o EMU5 (B) ($[\text{LiI}] = 0.5 \text{ M}$), junto con una célula de referencia hecha con **TT1+CHENO** (con el electrólito EMU3 (A)).

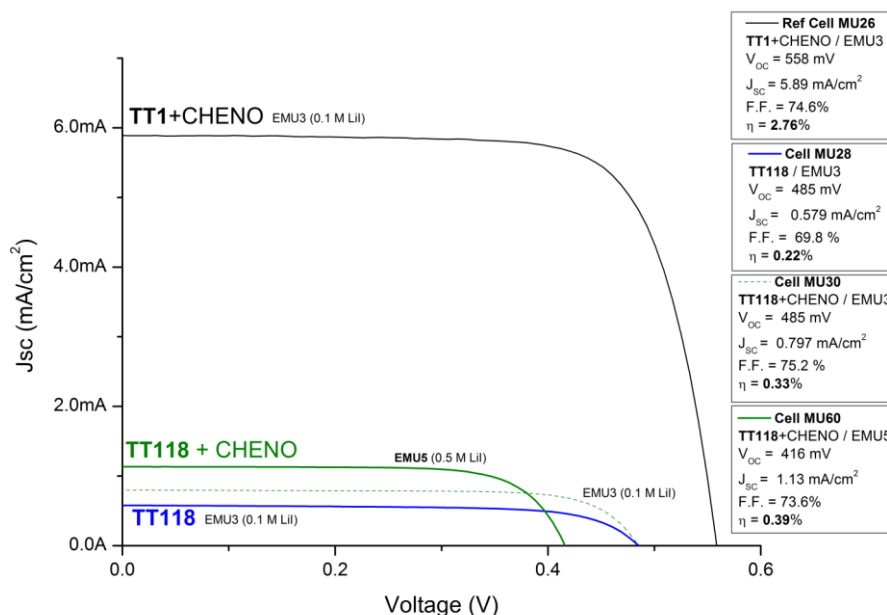


Figura 20. Curvas Corriente/Voltaje (J/V) de dispositivos sensibilizados con **TT118** con o sin CHENO sobre películas de TiO_2 con un espesor [8.5+4.5] μm usando un electrólito de iodo EMU3 (A) ([LiI] = 0.1 M) o EMU5 (B) ([LiI] = 0.5M), junto con una célula de referencia hecha con **TT1+CHENO** (con el electrólito EMU3 (A)).

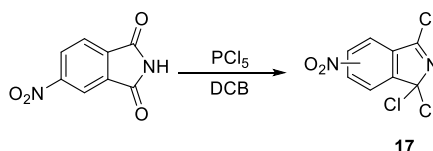
Resulta llamativo comparar los bajos resultados de eficiencia obtenidos con esta familia de porfirazinas “puras” **TT116-119**, en comparación con un híbrido Pz-Pc estudiado en nuestro grupo anteriormente, concretamente **TT112**, para el que se obtuvo una eficiencia de 3.4%.⁴⁸ La comparación entre las estructuras **TT116-119** y **TT112**, con el mismo patrón periférico de sustitución en tres de los anillos (seis grupos propilos) pone claramente de manifiesto que deben ser factores electrónicos en el anillo portador del grupo COOH de anclaje, los que regulan ambos, anclaje e inyección electrónica, relevándose como de menor importancia los posibles efectos estéricos. Previamente en nuestro grupo se había puesto de manifiesto la alta “sensibilidad” de los sustituyentes periféricos respecto a las eficiencias en otras Pzs sustituidas, cuyos valores disminuían enormemente al sustituir los grupos propilo de **TT112** por una variedad de sustituyentes dadores.⁵⁷ Todos los datos obtenidos, y particularmente la capacidad de inyección de las Pzs **TT117** y **TT118** están siendo estudiados en la actualidad en colaboración con el grupo del Dr. Frédéric Sauvage antes mencionado.

1.3.2 Síntesis de derivados de híbridos metalo-ftaloporfirazinas de tipo ABAC para su aplicación en DSSCs

1.3.2.1 Síntesis de precursores

Se han preparado híbridos de tipo **ABAB** Pc/Pz funcionalizados con dos yodos periféricos como precursores de fotosensibilizadores de tipo **ABAC** con grupos voluminosos. En el Esquema 3, se muestra la ruta retrosintética planteada. La etapa clave consiste en un método de ciclotetramerización directa catalizada por base, de una diiminopirrolina sustituida (**5**) con un derivado de 1,1,3-tricloroisindolenina **17**.⁶⁸

El precursor 5/6-nitro-1,1,3-tricloroisindolenina **17**,⁶⁹ se preparó por cloración de 4-nitroftalimida en *orto*-diclorobenceno, como se muestra en el Esquema 17. Este compuesto es extremadamente lábil por lo que se debe manejar en condiciones estrictamente anhidras y anaerobias. En el espectro de ¹³C-RMN (Figura 21), se observan los ocho tipos de señales correspondientes a la tricloroisindolenina por duplicado, lo cual indica la presencia de una mezcla de isómeros debido a la posición 5 o 6 del grupo nitro. De ellas cabe destacar el grupo a 98.6 y 98.5 ppm, correspondiente al C-3, y el grupo a 163.4 y 163.2 ppm, que se asigna al C-1. A juzgar por la intensidad similar de las señales, los dos regioisómeros deben de estar en proporciones cercanas a 1:1.



Esquema 17. Síntesis de 5/6-nitro-1,1,3-tricloroisindolina

⁶⁸ Kandaz, M.; Michel, S. L. J.; Hoffman, B. M. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2004**, 700.

⁶⁹ Young, J. G.; Onyebuagu, W. *J. Org. Chem.* **1990**, 55 (7), 2155.

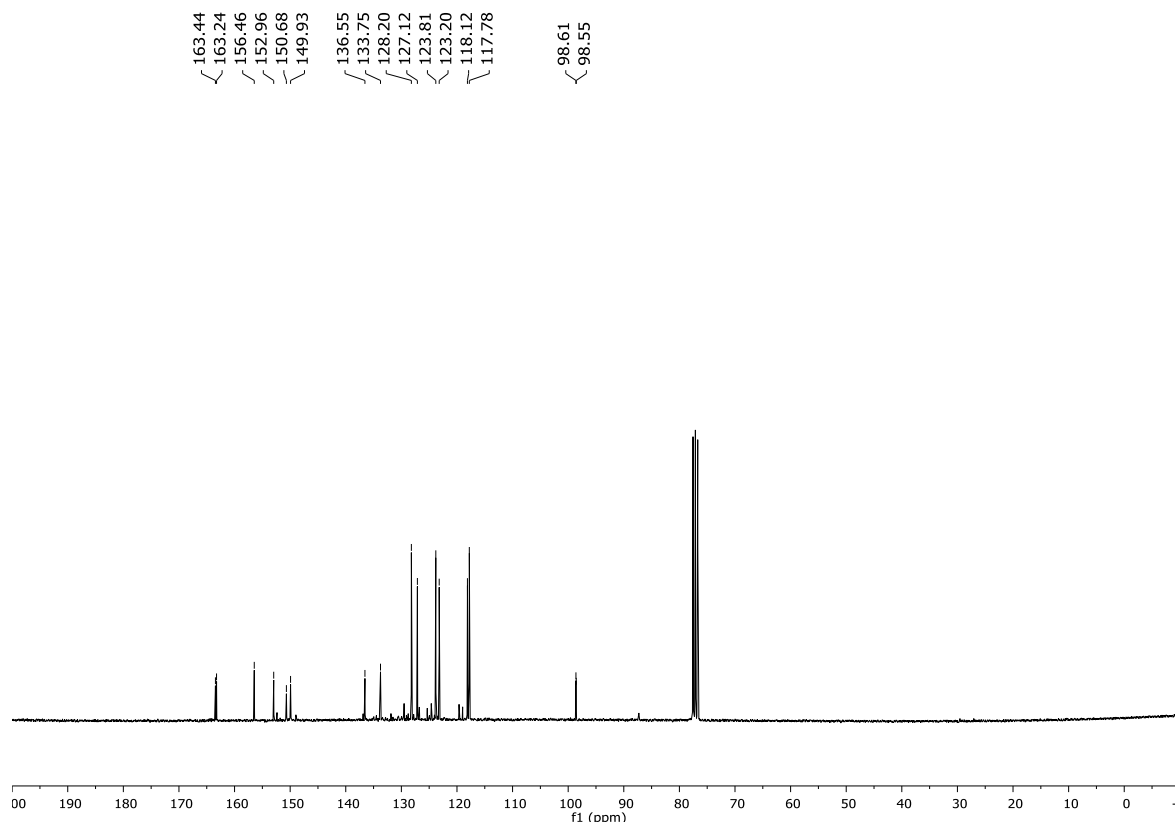
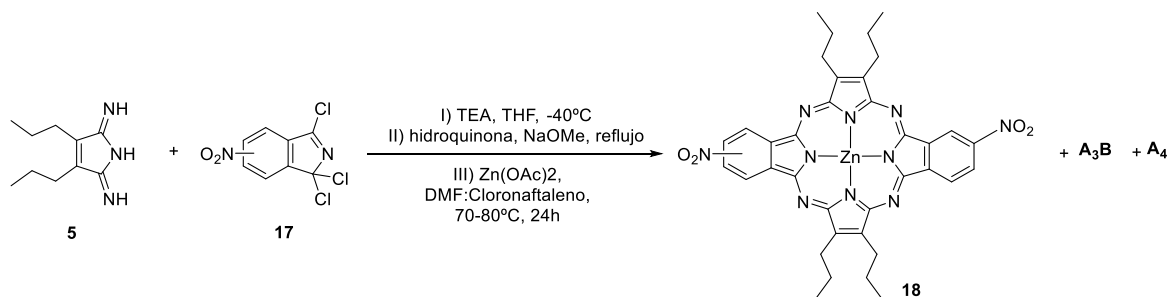


Figura 21. Espectro de ^{13}C -RMN en CDCl_3 de **17**

La porfirazina precursora **18** se preparó mediante la reacción de **5** con la tricloroisindolenina **17** en presencia de trietilamina a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y su posterior metalación con acetato de zinc, obteniéndose como producto principalmente una mezcla de los macrociclos **A₃B** y **ABAB 18** (Esquema 18), además de la octapropilporfirazina de Zn (II) (**A₄**), según lo observado por espectrometría de masas; sin embargo, para efectos de este trabajo la purificación se centró en la separación de la Pz **ABAB**. La condensación estadística de dos diiminoisindolinas sustituidas de manera diferente, generalmente proporciona seis porfirazinas (**A₄**, **A₃B**, **AABB**, **ABAB**, **AB₃** y **B₄**). Sin embargo, la condensación de **17** y la pirrolina **5** en las condiciones utilizadas, produce solo las de tipo **A₃B** y **ABAB**. La razón es que **17** no puede sufrir autocondensación, mientras que la autocondensación de **5** para dar **A₄** se suprime claramente debido a la baja temperatura de reacción ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) utilizada.⁷⁰ La formación de la Pz **A₃B** de acuerdo con P. Stihler, (1997), puede deberse a trazas de agua en la mezcla de reacción, resultando una hidrólisis parcial de **17**. Una ligera pérdida de **17** de esta manera alteraría el equilibrio

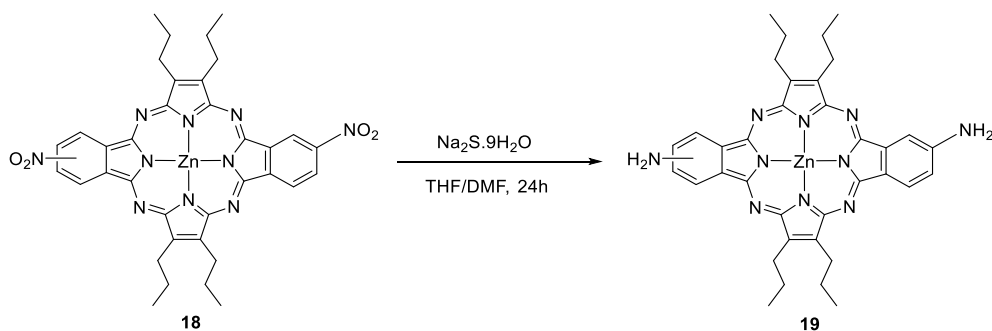
⁷⁰ Stihler, P.; Hauschel, B.; Hanack, M. *Chem. Ber.* **1997**, 130 (6), 801.

estequiométrico de **5** y **17**, y en condiciones donde **5** está en exceso, se esperaría la formación de **A₃B** como un subproducto. Por otro lado **18**, podría estar presente como una mezcla de dos isómeros debido a las diferentes posiciones de los grupos nitro. Para efectos del presente trabajo, se decidió utilizar la metodología propuesta por B. Hoffman (2004), utilizando la mezcla del producto crudo obtenido para la siguiente reacción sin purificación alguna.⁶⁸



Esquema 18. Síntesis de 18.

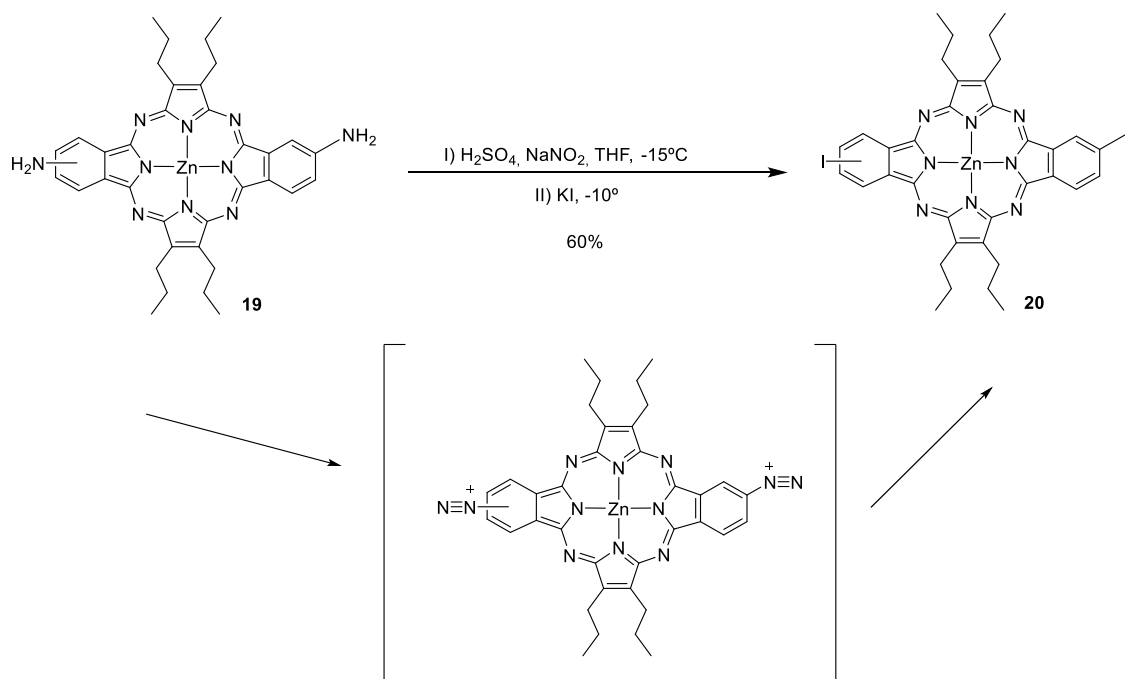
La reducción de los grupo nitro de **18** con sulfuro de sodio permitió obtener la diamina **19** (mezcla de regioisómeros) después de realizar cromatografía en columna en gel de sílice, utilizando como eluyente heptano/AcOEt (2:1) (Esquema 19). En el espectro ¹H-RMN de **19** se observan las señales aromáticas a 8.98 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.48 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H) y 7.33 (dt, *J* = 8.0, 2.1 Hz, 2H) ppm que integran para 6 protones; también se observan los protones de amina a 5.59 ppm (s, 4H), así como las señales alifáticas correspondientes para los propilos a 3.95 (td, *J* = 6.7, 6.2, 3.4 Hz, 8H), 2.42 (d, *J* = 7.7 Hz, 8H) y 0.92 (m, 12H) ppm. El rendimiento del proceso (calculado a partir de 5/6-Nitro-1,1,3-tricloroisoindolenina) es de 14.3%.



Esquema 19. Síntesis de 19

Para la obtención del derivado diyodado **20**, se realizó una reacción de diazotación de la amina aromática primaria con nitrito de sodio en presencia de H₂SO₄, para formar la sal

de diazonio correspondiente como intermedio. La posterior sustitución con yoduro de potasio (Esquema 20) dio lugar a **20**.



Esquema 20. Síntesis de **20**

Para esta reacción es necesario controlar la temperatura entre -15 y -10°C , además de utilizar un exceso de 40 equivalentes de KI con respecto a la Pz **19**, con el objeto de minimizar los procesos de desyodación que dan lugar a las Pzs monoyodada y la no sustituida. Un resumen de las condiciones de reacción ensayadas se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Estudio de la reacción de diazotación y acoplamiento de **19**

Equivalentes de KI	T° ($^\circ\text{C}$)	% de 20	Di : mono : no-yodada
4	$-10 - +5$	18	1:1:1
8	$-10 - -5$	22	2:1:1
20	$-10 - -5$	24	4:1:1
40	$-15 - -10$	36	10:1:0

El espectro ^1H -RMN de **20** (Figura 22) muestra las señales a 9.52 (s, 2H), 9.01 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H) y 8.54 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H) ppm, correspondientes a los protones aromáticos y a 3.80 (m, 8H), 2.30 (d, $J = 10.0$ Hz, 8H) y 1.28 (m, 12H) ppm a los alifáticos.

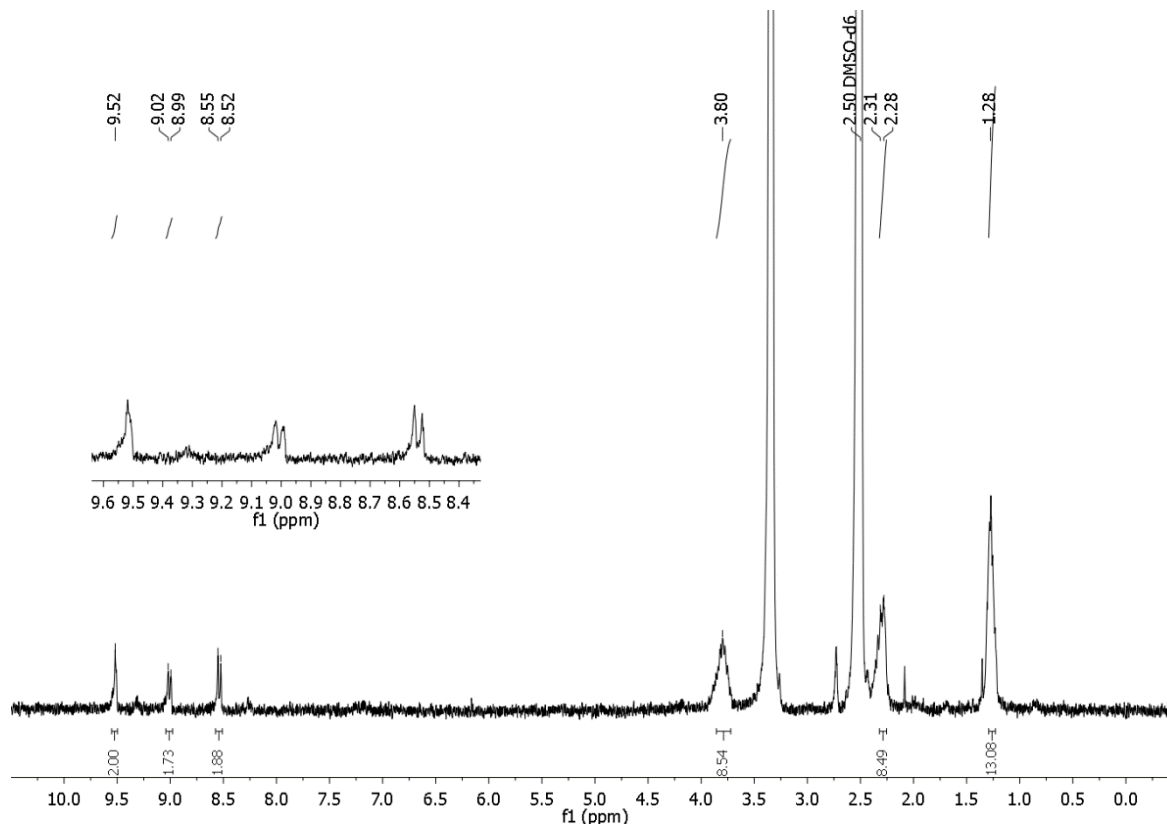
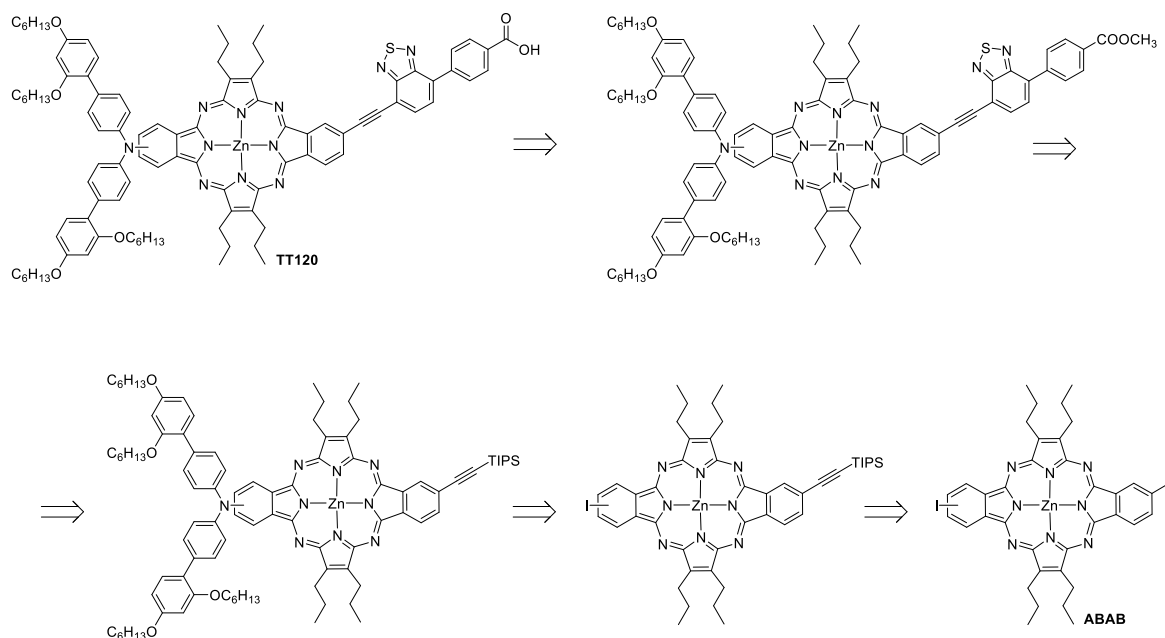


Figura 22. Espectro ^1H -RMN de **20**, incluyendo ampliación de la zona aromática.

1.3.2.2 Síntesis de un derivado de Porfirazina tipo ABAC para DSSC

El esquema retrosintético para la preparación del éster de porfirazina push-pull **ABAC** se muestra en el Esquema 21. Se divide en tres secuencias de reacción principales a partir del bloque de construcción porfirazina **ABAB**: 1) un acoplamiento de Sonogashira con triisopropilsilano (TIPS); 2) un acoplamiento Buchwald-Hartwig con la diarilamina indicada; 3) desprotección del grupo TIPS seguido de un segundo acoplamiento de Sonogashira con el derivado de tiadiazol BDT. El paso final para obtener el fotosensibilizador en su forma de ácido carboxílico fue la desprotección / saponificación del grupo éster.

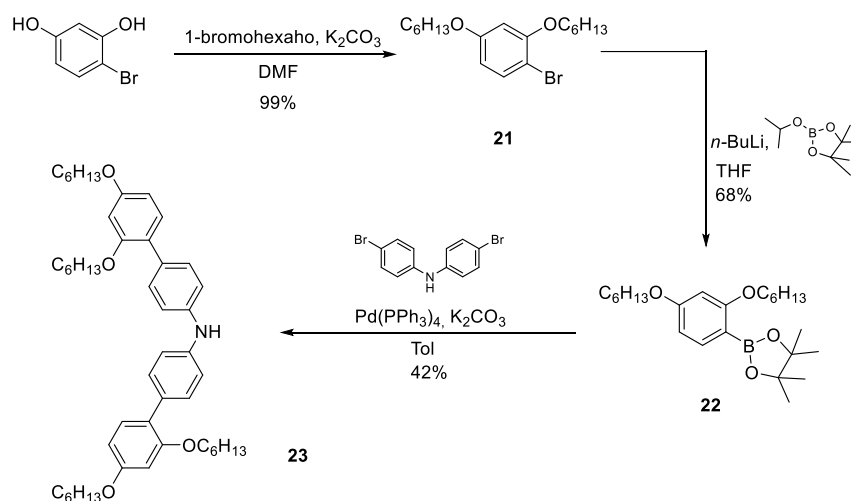


Esquema 21. Esquema retrosintético para la preparación de la Pz **ABAC** de tipo D- π -A a partir de la Pz **ABAB**.

La diarilamina voluminosa dadora **23** se preparó en tres etapas. Primero, una doble O-alkilación de 4-bromobenceno-1,3-diol con 1-bromohexano en DMF en presencia de K₂CO₃ como base, que dio origen al diéter **21**⁷¹ con un excelente rendimiento. A continuación, intercambio de litio-bromo con *n*-BuLi, seguido de la adición de isopropil pinacol borato produjo el derivado borónico **22**. Finalmente, acoplamiento de Suzuki de **22** con 4,4'-dibromodifenilamina dio lugar a **23**⁷² (Esquema 22).

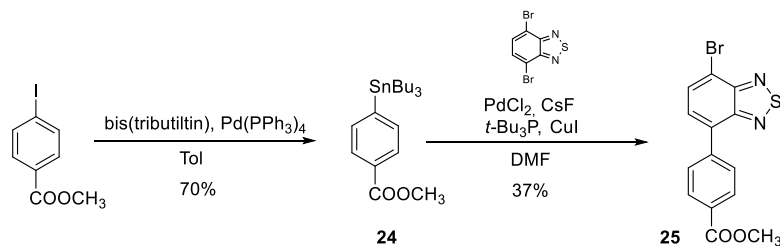
⁷¹Tsao, H. N.; Yi, C.; Moehl, T.; Yum, J. H.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *ChemSusChem* **2011**, *4* (5), 591.

⁷²Yi, C.; Giordano, F.; Cevey-Ha, N. Le; Tsao, H. N.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *ChemSusChem* **2014**, 7 (4), 1107.



Esquema 22. Síntesis de la diarilamina **23**.

La unidad aceptora **25**, incluyendo el grupo de anclaje, se preparó en dos etapas. Así, el estannil derivado **24**⁷³ se obtuvo por una reacción de acoplamiento catalizada por paladio de 4-yodobenzoato de metilo con bis(tributilestaño). A continuación, una doble reacción de Stille entre **24** y 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5] tiadiazol dio lugar a **25** (Esquema 23).¹⁸ El espectro ¹H-RMN corresponde con el descrito para este compuesto.

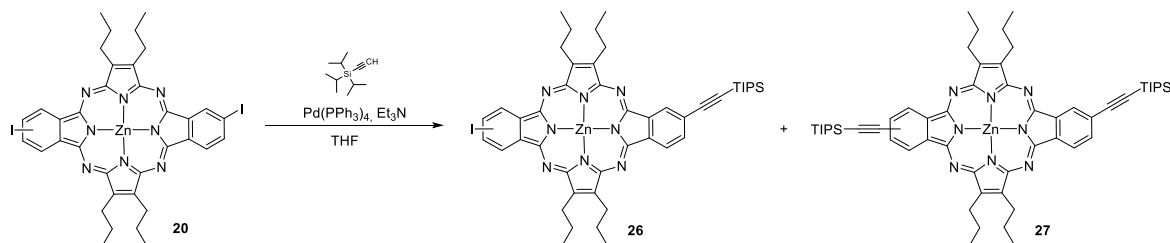


Esquema 23. Síntesis de la unidad BDT **25**.

Finalmente, la mezcla de regioisómeros de diyodoporfirazinas **20** se sometió primero a una reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira catalizada con Pd con un equivalente de triisopropilsililacetileno utilizando Pd(PPh₃)₄ y Et₃N para dar lugar al derivado monofuncionalizado **26** (Esquema 24). Este paso clave es de difícil control experimental, observándose siempre en la mezcla de reacción diyodo derivado de partida

⁷³Hylarides, M. D.; Scott Wilbur, D.; Hadley, S. W.; Fritzberg, A. R. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 367 (3), 259.

20 y producto de diacoplamiento **27**, independientemente de las proporciones de los reactivos utilizados.



Esquema 24. Obtención de Pz **26**.

En condiciones experimentales optimizadas, el producto mono-sustituido **26**, que necesariamente debe ser una mezcla de dos regioisómeros, pudo aislarse con un rendimiento moderado del 33% a partir de la mezcla de reacción después de la cromatografía en gel de sílice, desactivada con piridina. En este proceso se observó que la piridina se coordina al átomo metálico central dando lugar al complejo axialmente sustituido; de acuerdo con los datos espectroscópicos obtenidos por ^1H -RMN, el cual se representa en la Figura 23.

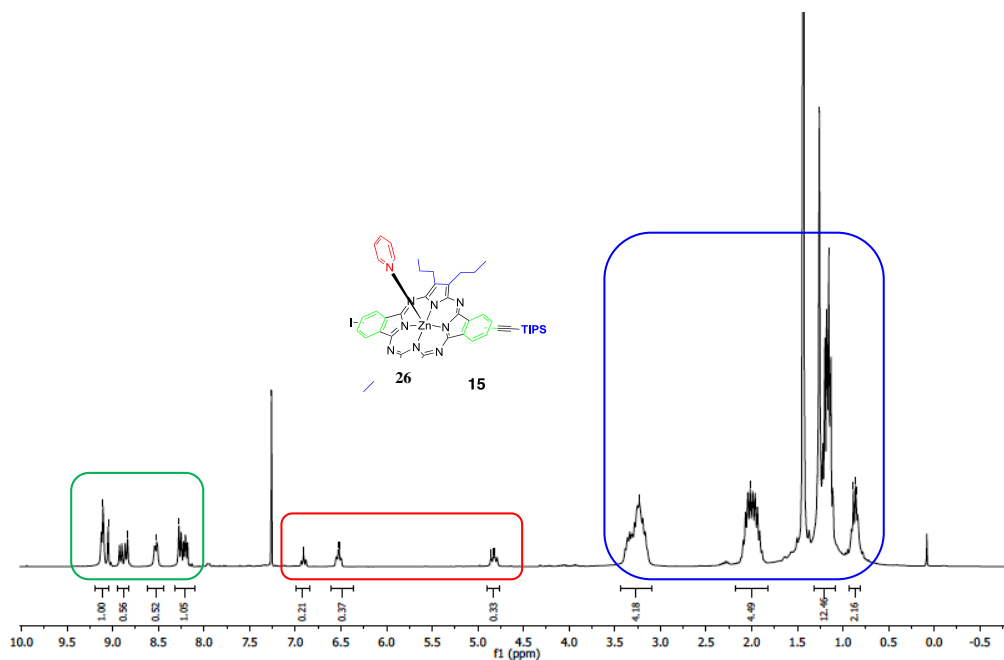


Figura 23. Espectro de ^1H -NMR del compuesto **26** coordinando una unidad de piridina.

El espectro de ^1H NMR del complejo de **26** con piridina presenta tres zonas a rangos de desplazamiento químico muy diferenciados. La zona de 9.2 a 8.2 ppm, corresponde a los protones de los anillos bencénicos. Tres multipletes alrededor de 6.9, 6.5 y 4.8 ppm se corresponden con los protones piridínicos, fuertemente apantallados por la corriente diatrópica del anillo de ftalocianina, mientras que el multiplete a 3.0-3.5 ppm se asigna a los metilenos directamente unidos a los pirroles, y el resto de los protones alifáticos se observan a 1.0-2.0 ppm.

En la Figura 24 se representa una ampliación de la zona correspondiente a los anillos de isoindol del espectro de ^1H -RMN de **26**. En ella se aprecia claramente un desdoblamiento de las señales debido a la presencia de los dos regioisómeros. Por un lado, se distinguen tres singletes anchos integrando por dos protones a 9.13, 9.11 y 9.05 ppm, que corresponden a los dos tipos de protones A y D (ver detalles en la Figura 24). Dos dobletes a 8.92 y 8.85 ppm ($J = 8\text{Hz}$) integrando por un protón, se asignan a los protones de tipo C, por analogía al espectro de ^1H -RMN de la Pz **20**. La integración de estos dos dobletes da una proporción para la mezcla de regioisómeros de aproximadamente 45:55, muy similar a la proporción estimada anteriormente por ^{13}C -RMN para los dos isómeros de la tricloroisoindolenina. Los protones B y B' se observan como un único doblete ($J = 8\text{Hz}$) integrando por un protón a 8.26 ppm. Otros dos dobletes a 8.53 y 8.52 ppm ($J = 7.5\text{ Hz}$) se asignan a los protones de tipo F, mientras que para los protones de tipo E, se observan dos dobletes de dobletes ($J = 1\text{ Hz}$ y $J = 7.5$) a 8.21 y 8.19 ppm.

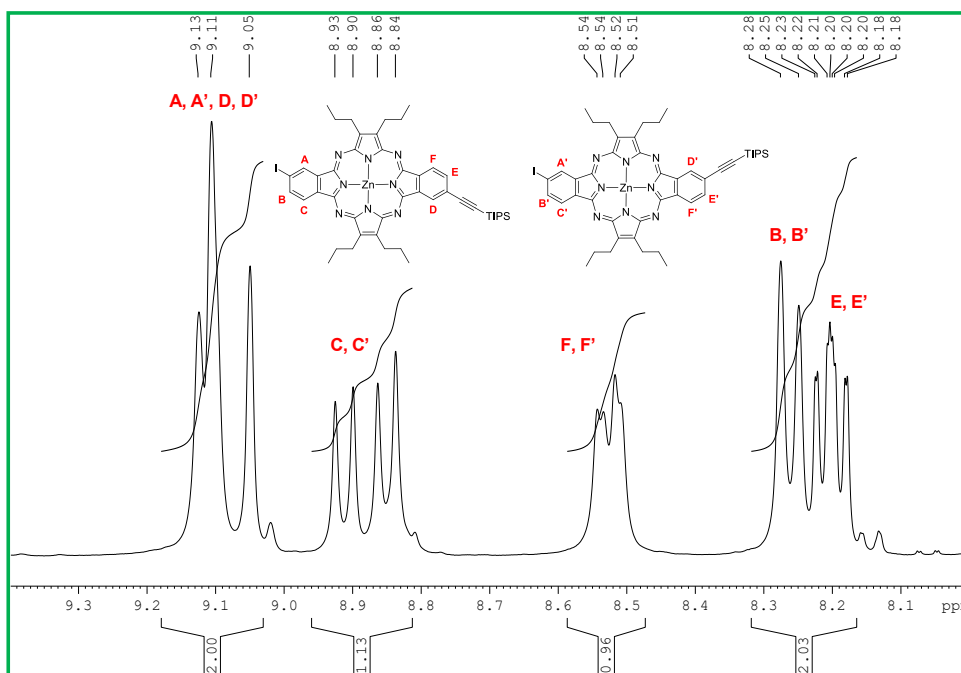


Figura 24. Ampliación de la zona correspondiente a los anillos de isoindol del compuesto **26**.

El compuesto **27** muestra un espectro de ^1H -RMN más simple en la región aromática, con todas las señales entre 7.9 y 7.3 ppm, y el multiplete correspondiente a los grupos propilo en un rango más estrecho, entre 3.8 y 3.7 ppm. También en este caso, el Zn de la porfirazina **27** coordina una molécula de piridina, aunque ahora sólo es observable por espectrometría de masas (Figura 25), y no por ^1H -RMN.

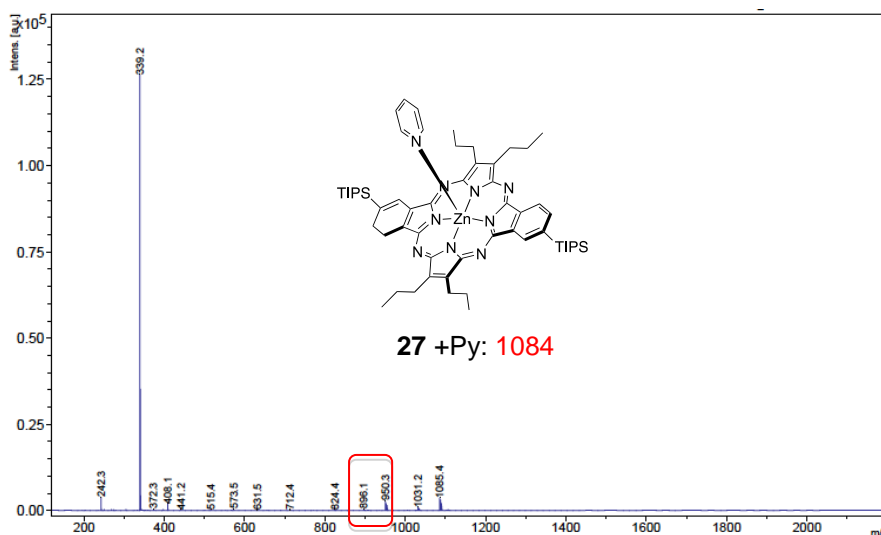
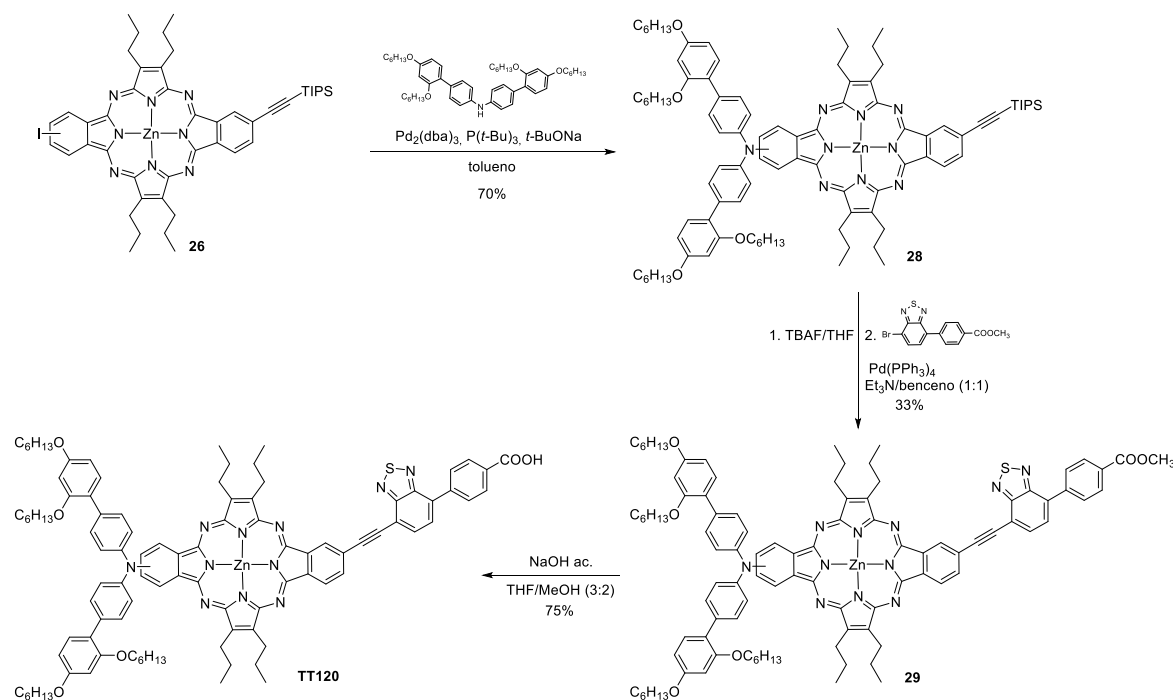


Figura 25. Espectro MALDI-TOF de **27** coordinando una unidad de piridina.

La segunda etapa de la síntesis consiste en una reacción de acoplamiento cruzado de Buchwald-Hartwig sobre **26**, y se llevó a cabo por una modificación de un procedimiento descrito en la literatura,⁷⁴ usando la diarilamina **23**, para dar lugar al derivado porfirazínico **28** con un 70% de rendimiento. La unidad aceptora benzotiadiazol **25** se le incorpora a **28** por desprotección con TBAF in DCM, seguida de una reacción de Sonogashira con el derivado bromado **25** para dar **29** con rendimiento moderado. La última etapa para preparar la porfirazina **TT120** consiste en la reacción de hidrólisis del éster en medio alcalino, dando lugar al correspondiente ácido carboxílico. El proceso se llevó a cabo mediante tratamiento con una disolución acuosa del 20 % de NaOH, a reflujo en una mezcla 3:2 de THF/MeOH durante 2h. (Esquema 25). La purificación de las Pzs **26**, **28** y **29** se llevó a cabo por cromatografía de exclusión de tamaño en Biobeads, usando como eluyente tolueno.

⁷⁴Chang, Y. C.; Wang, C. L.; Pan, T. Y.; Hong, S. H.; Lan, C. M.; Kuo, H. H.; Lo, C. F.; Hsu, H. Y.; Lin, C. Y.; Diau, E. W. G. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (31), 8910.



Esquema 25. Síntesis de TT120.

1.3.2.3 Propiedades ópticas

La Figura 26 representa los espectros de absorción de las porfirazinas **20**, **26**, **28**, **29** y **TT120**. A pesar de su baja simetría al ser de tipo **ABAB** o **ABAC**, ninguna de ellas presenta desdoblamiento de la banda Q, como ocurre en las ftalocianinas con el mismo tipo de simetría⁷⁵. Pz **20** presenta la banda Soret a 357 nm y la banda Q a 626 nm, con un hombro a 639 nm (Figura 26a). La introducción del sustituyente etinilo en **26**, produce un desplazamiento de la banda Q hasta 634 nm, conservando el hombro, que ahora aparece también desplazado a 643 nm. Este desplazamiento refleja la extensión de la conjugación del macrociclo a través del triple enlace periférico (Figura 26b). La sustitución con la diarilamina extiende aún más la deslocalización electrónica, produciendo en **28** un desplazamiento adicional de la banda Q hacia el rojo, apareciendo ahora a 653 nm (Figura 26c). Los derivados éster **29** y ácido **TT120** muestran una absorción pancromática similar, compuesta de una banda Soret ancha entre 334 y 389 nm, una absorción proveniente de la unidad BDT de 389 a 466 nm, y una banda Q ancha, con un máximo a 659 nm (Figura 26d y e).

⁷⁵ Rio, Y.; Rodríguez-Morgade, M. S.; Torres, T. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6 (11), 1877.

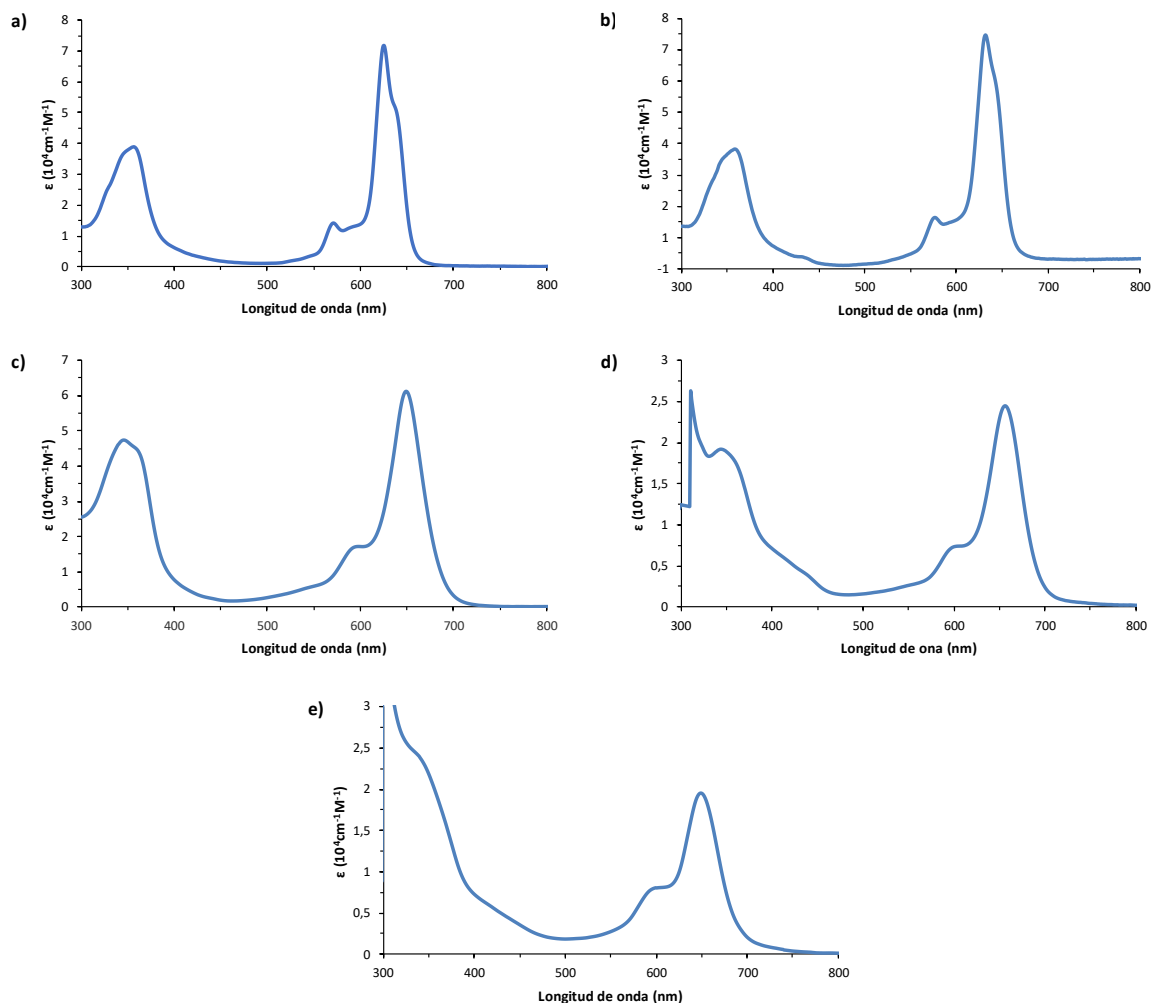


Figura 26. Espectros de absorción de: a) Pz **20**, b) Pz **26**, c) Pz **28**, d) **29** y e) Pz **TT120**.

1.3.2.4 Cálculos teóricos de energía de los orbitales HOMO-LUMO de TT120

Con el fin de proporcionar información sobre las propiedades electrónicas del compuesto **TT120**, se realizaron cálculos de DFT en los niveles B3LYP/3-21G para la optimización geométrica del regioisómero trans y B3LYP/6-31G(d,p) para el cálculo de sus niveles energéticos, utilizando el paquete GAUSSIAN 09. Los orbitales frontera estimados para este regioisómero se representan en la Figura 27.

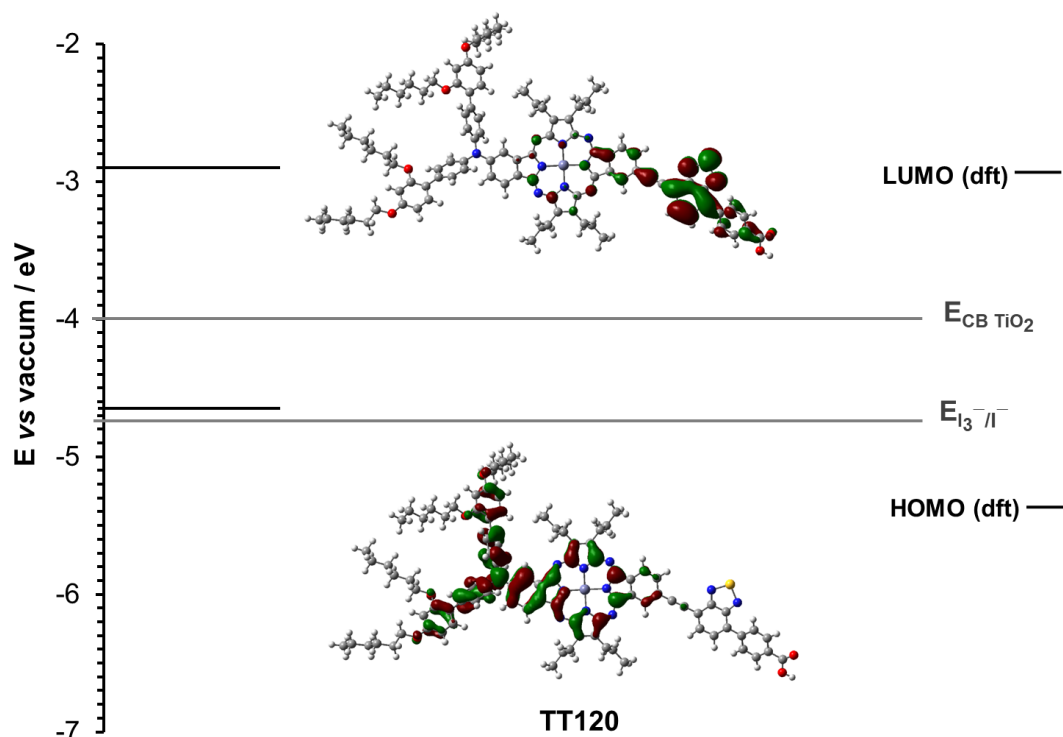


Figura 27. Orbitales HOMO y LUMO y niveles de energía del regioisómero trans del híbrido dador aceptor **TT120** calculados por DFT. Niveles de energía del electrolito de yoduro/triyoduro y las bandas de conducción de óxido de titanio. (B3LYP / 6-31G (d, p), línea continua gris.

Al contrario que en las porfirazinas **TT116-TT119**, el regioisómero trans del compuesto **TT120** muestra un alto grado de partición orbitalica, comparable al descrito para el colorante porfirínico **SM315**¹⁸. Así, el orbital ocupado más alto en energía (HOMO) está localizado predominantemente en el macrociclo y en la unidad dadora diarilamina. En contraste, el orbital LUMO está casi completamente localizado en la unidad aceptora, mostrando una gran densidad en el anillo de BTd. Según esto, la transición HOMO-LUMO de este regioisómero debe de tener un considerable carácter de transferencia de carga. Con respecto a los niveles energéticos para los orbitales frontera, el valor de -2.92 eV para el LUMO es totalmente adecuado para una inyección electrónica eficiente en la banda de conducción del óxido de titanio. Sin embargo, la energía estimada para el orbital HOMO es de -4.66 eV, un valor demasiado alto para que el colorante se regenere eficientemente.

1.3.2.5 Estudios fotovoltaicos del híbrido dador-aceptor porfirazina-ftalocianina ABAC TT120 en Células Solares Fotosensibilizadas por Colorante (TiO₂-DSSCs)

Estos estudios han sido realizados en el grupo de investigación del Dr. Frédéric Sauvage mencionado anteriormente. La estructura molecular de la porfirazina Pz **TT120** está relacionada con la de la ftalocianina dador-aceptor Pc **9** de tipo **ABAC** que se ha descrito

previamente por nuestro grupo de trabajo (Figura 28).⁵⁶ En ambos casos los compuestos presentan un patrón de sustitución de tipo dador-aceptor (“push-pull”) en el cual dos anillos pirrólicos con el mismo tipo de sustitución, **A**, se ven flanqueados por otros dos isoindólicos, **B** y **C**, portadores, respectivamente, de un grupo electrón-dador y otro electrón-aceptor. Este patrón corresponde al de porfirinas que han alcanzado los máximos valores descritos en una célula solar fotosensibilizada por colorante (ca.13%). **Error! Marcador no definido.**^{55,76} En el caso de la ftalocianina Pc **9** la eficiencia alcanzada fue de un 2.43%

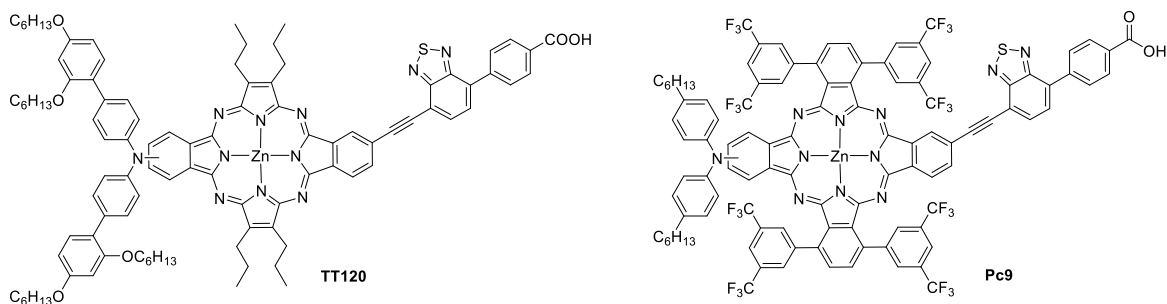


Figura 28. Estructuras moleculares del híbrido Pz-Pc **TT120** y de la referencia previamente estudiada **Pc 9**.

Los rendimientos fotovoltaicos del nuevo colorante **TT120** se midieron en TiO₂-DSSCs, empleando CHENO como co-adsorbente y utilizando el electrolito A, que se ha descrito en el apartado anterior (Pzs **A₃B**). Con fines comparativos, también se han analizado dispositivos fabricados con nuestra referencia (Pc **TT1**) mencionada anteriormente. Las soluciones de deposición/adsorción consistieron en ca. 0.1 mM del sensibilizador **TT120** con CHENO, 10 mM, o sin co-adsorbente, en mezclas de EtOH y THF (7: 3) (EtOH para **TT1**). En comparación con Pc **9**, el nuevo análogo de Pz **TT120** dio rendimientos más bajos, especialmente los valores J_{SC} son muy pobres. Una primera explicación de este hecho se encuentra en la composición del electrolito usado en ambos casos. Con **TT120** se ha usado el electrolito A, mencionado anteriormente; sin embargo, no fue posible utilizar este para medir apropiadamente Pc **9**. Con esta referencia fue necesario usar un electrolito con una composición diferente, en concreto: 0.05M I₂, 0.5M LiI y 0.5M NaI en acetonitrilo. El alto contenido de LiI y ningún aditivo como 4-*tert*-butilpiridina (TBP) fue realmente necesario, en el caso de Pc **9**, para reducir al máximo el nivel de la banda de conducción (CB) del TiO₂, ya que Pc **9** tiene un LUMO muy bajo debido a la presencia de

⁷⁶ Lu, J.; Liu, S.; Wang, M. *Front. Chem.* **2018**, 6, 541.

sustituyentes electro-atractores en los anillos **A**. En nuestro caso, el nivel del LUMO, estimado por cálculos DFT, es adecuado para una inyección electrónica eficiente. Sin embargo, la mayor eficiencia obtenida para **TT120** fue de 0.16% con el electrolito A. En la Tabla 5 se muestran los datos fotovoltaicos obtenidos de los dispositivos fabricados utilizando como fotosensibilizadores **TT120** y **TT1** como referencia.

Tabla 5. Datos fotovoltaicos de los dispositivos DSSC fabricados con **TT120** y **TT1** como referencia adsorbidos sobre películas de 14 μm de TiO_2 . P_{in} , intensidad de luz incidente simulada con AM1.5G luz solar. Los datos para el dispositivo DSSC fabricado con Pc **9**⁵⁶, se incluyen como han sido descritos.

Colorante ^a	Electrolito. ^b (LiI Conc.)	Dispositivo nº	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (mV)	F.F. (%)	P_{in} ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	PCE (%)
TT1 +CHENO ^{c,d}	A (0.1 M)	25	5.28	569	75.9	88.9	2.56
		26	5.89	558	74.6	88.9	2.76
TT120 +CHENO ^{c,d}	A (0.1 M)	35	0.292	464	77.7	88.7	0.12
		36	0.386	471	77.5	88.7	0.16
Pc 9 +CHENO ^d			4.46	411	60	100	1.09

^aPara irradiación a 1 sun, $P_{\text{in}} = 100 \text{ mW cm}^{-2}$. ^bSoluciones para deposición/adsorción del colorante preparadas con 0.1 mM del fotosensibilizador (con o sin CHENO) en EtOH/THF (7:3) para **TT120** o EtOH para **TT1** (tiempo de inmersión 18h).

^cElectrolito A basado en Iodo compuestos de 0.6 M de yoduro de 1,3-dimetil imidazolio, 0.28 M de 4-tercetil piridina, 0.04 M de I_2 , 0.05 M de tiocianato de guanidinio y 0.1 M de LiI en acetonitrilo. ^dCHENO (10 mM) fue incorporado en la solución de deposición/adsorción.

Entre los factores que pueden influir decisivamente en los resultados obtenidos, se encuentran: el desplazamiento al azul de la banda Q del híbrido Pz-Pc **TT120** con respecto a la Pc **9**, que debe contribuir necesariamente a una intensidad de corriente (J_{sc}) inferior, ya que se absorben fotones en una región menos rica del espectro solar. Adicionalmente, **TT120** está constituido, como se ha dicho anteriormente, por una mezcla de dos regioisómeros, de los cuales sólo uno tiene la direccionalidad “trans” adecuada para la inyección. Actualmente se está intentando separar los dos regioisómeros mencionados, estudiando su electroquímica y evaluando sus características de inyección. En la Figura 29 se muestra la curva Corriente/Voltaje (J/V) obtenida para **TT120**.

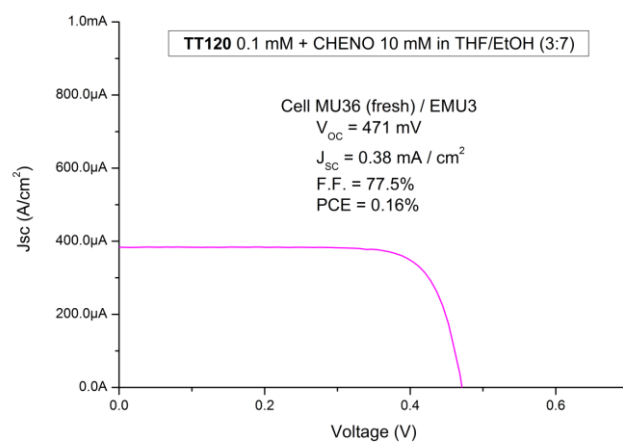


Figura 29. I/V Curva Corriente/Voltaje (J/V) obtenida con **TT120**+CHENO sobre películas de TiO_2 con un espesor [8.5+4.5] μm usando un electrolito de iodo (A), EMU3.

1.4 Conclusiones

En la primera parte de este capítulo, se ha diseñado y sintetizado una nueva serie de 4 porfirazinas asimétricas “push-pull” de tipo **A₃B** Pzs **TT116-TT119**; que contienen como grupo de anclaje un ácido carboxílico unido a la unidad **B** del macrociclo directamente (**TT116**) o mediante un espaciador (**TT117-TT119**). Se estudiaron las propiedades ópticas de la serie y se estimaron los niveles energéticos y distribución electrónica de sus orbitales frontera. Si bien las distintas unidades B producen alteraciones evidentes en las propiedades ópticas y niveles energéticos de los macrociclos, estas variaciones son considerablemente menores que las observadas en estudios previos al cambiar la funcionalización de las unidades A. Las medidas de sus eficiencias fotovoltaicas tomando como referencia la ftalocianina **TT1**, se compararon con los resultados obtenidos con la porfirazina **TT112** (3.42%), resultando ser netamente inferiores (<0.4%).

En la segunda parte de este capítulo, se diseñó y sintetizó una nueva porfirazina de tipo dador- π -aceptor **ABAC**, a partir de una porfirazina de tipo **ABAB** mediante funcionalización asimétrica en disposición lineal con unidades diferentes de tipo dador en una subunidad (**B**) y aceptor en la subunidad opuesta (**C**). Esta porfirazina realmente se obtuvo como una mezcla de regioisómeros de los cuales uno es el lineal deseado, y el otro posee una geometría de los grupos dador aceptor en V. Las medidas de la eficiencia fotovoltaica de esta porfirazina dador- π -aceptor también fue muy baja, incluso teniendo en cuenta que el regioisómero con la disposición lineal requerida está en la muestra sólo en un 50%.

La justificación para el estudio de porfirazinas como colorantes en DSSCs, se basaba en la posibilidad de modular drásticamente sus propiedades electrónicas a través de la sustitución periférica. En este estudio se ha puesto de manifiesto que los sustituyentes periféricos alteran considerablemente las propiedades electrónicas del anillo de porfirazina. Desafortunadamente, en este caso no hemos conseguido mejorar la eficiencia obtenida previamente para la **TT112**.

1.5 Parte experimental

1.5.1 Información general

Los reactivos químicos se compraron de Aldrich Chemical Co., Alfa Aesar, Acros Organics o Fluka Chemie y se utilizaron sin purificación adicional. Los disolventes utilizados para reacciones químicas y cromatografías en columna o TLC fueron "grado sintético" y "grado anhidro" para reacciones en condiciones secas. Además, algunos disolventes se secaron adicionalmente por destilación con Na / benzofenona (THF), o con tamices moleculares activados previamente (3 o 4 Å), o con un sistema de purificación de disolvente por Innovative Technology Inc. MD-4-PS. y los experimentos sensibles a la humedad se llevaron a cabo utilizando técnicas estándar de Schlenk en línea.

El seguimiento de las reacciones se ha llevado a cabo mediante cromatografía en capa fina (TLC), para ello se utilizaron láminas de aluminio recubiertas con gel de sílice tipo 60 F254 (0,2 mm de grosor, E. Merck). El análisis de las TLCs se llevó a cabo con una lámpara de UV de 254 y 365 nm. La purificación y separación de los productos sintetizados se llevó a cabo por cromatografía de columna, utilizando gel de sílice (poro 230-400, desde 0,040 hasta 0,063 mm, Merck). Los eluyentes y las proporciones relativas de los disolventes están indicados para cada caso particular. La cromatografía de columna por exclusión de tamaño se realizó en un soporte Bio-Beads™ S-X1 (malla 200-400).

Los espectros RMN se registraron en un espectrómetro Bruker AC-300 (300 MHz) o un Bruker DRX-500 (500 MHz) en el Departamento de Química Orgánica o en el Servicio Interdepartamental de Investigación, (SIdI) de la UAM, dependiendo de su complejidad. Los desplazamientos químicos se expresan en valores δ (ppm).

Los espectros de masas (EM), se registraron por impacto electrónico (EI), bombardeo con átomos rápidos (FAB-MS) Desorción/Ionización por Láser Asistida por Matriz a tiempo de vuelo (MALDI-TOF), usando un espectrómetro VG-AutoSpec de la IE y FAB-MS y un espectrómetro Bruker Reflex III, con un láser de nitrógeno que opera a 337 nm, por MALDI-TOF. Los experimentos se realizaron en el SIdI de la Universidad Autónoma de Madrid. Los datos de masa se expresan en unidades m/z . Las diferentes matrices empleadas se indican para cada espectro. Los datos de espectrometría de masas se expresan en unidades de m/z .

Los espectros UV/vis se registraron en espectrofotómetros Hewlett-Packard 8453 JASCO-V660 y Lambda 2 UV/Vis. Los cálculos de DFT se realizaron en los niveles B3LYP/3-21G para la optimización geométrica y B3LYP/-31G (d,p) para el cálculo de los niveles energéticos, de los compuestos utilizando el paquete GAUSSIAN 09.

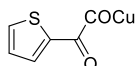
Los estudios fotovoltaicos se realizaron en el grupo de investigación del Dr. Frédéric Sauvage en el Laboratoire de réactivité et chimie des solides (LRCS), de la Université de Picardie Jules Verne, (UPJV), en Amiens, Francia, con la colaboración del Dr. Maxence Urbani de nuestro grupo de trabajo en la UAM. Los dispositivos DSSC fabricados con **TT116-TT120** y **TT1** como referencia fueron adsorbidos en películas de TiO_2 de 14 μm (capa activa de 8.5 μm + capa de dispersión de 5.5 μm) con un área activa de 0.128 cm^2 . P_{in} , intensidad incidente de la luz solar simulada AM1.5G. Los datos para el dispositivo DSSC fabricado con Pc **9**⁵⁶ se incluyen para fines comparativos como han sido descritos.

1.5.2 Síntesis de porfirazinas asimétricas de tipo A₃B

1.5.2.1 Síntesis de precursores.

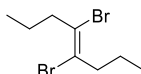
Los precursores **10**, **11** y **7** se sintetizaron siguiendo la metodología reportada¹⁰ con algunas modificaciones.

tiofeno-2-carboxilato de Cobre (I) (CuTC) (**1**)⁶¹



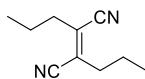
Un matraz de fondo redondo de 500 mL se carga con ácido tiofeno-2-carboxílico (100 g, 0.8 mol), Cu_2O (27.91 g, 0.2 mol) y tolueno seco (300 mL). La mezcla se calienta a reflujo (equipando el sistema con una trampa Dean-Stark) durante la noche. La suspensión amarilla/gris se enfría a 60 °C y el producto se obtiene como un sólido por filtración. El sólido se lava con metanol para eliminar cualquier exceso de ácido, con éter hasta que los lavados sean incoloros y luego con hexano. El producto se seca al vacío. El catalizador se obtiene como un polvo de color canela (rendimiento, 75%).

4,5-Dibromo-4E-octeno (**2**)⁶²



Una solución de bromo (46 mL, 0.9 mol) en ácido acético (250 mL) se añade gota a gota a una solución de 4-octino (100 g, 0.9 mol) disuelto en la misma cantidad de AcOH , a una velocidad tal que no se desarrolle un color naranja en el matraz. Al completar la adición, la solución se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente y se arroja sobre una mezcla agua-hielo (1.5 L). Se separa la fase orgánica, se extrae con CH_2Cl_2 (750 mL) y se lava (3 x 250 mL) con solución saturada de NaHCO_3 , agua (2 x 250 mL) y se seca sobre MgSO_4 anhidro. El disolvente se evapora a presión reducida para producir un aceite amarillo (70% de rendimiento) el cual fue utilizado sin purificación adicional.

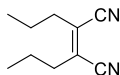
Dipropilfumaronitrilo (**3**)⁶²



Una suspensión de CuCN (148.76 g, 1.7 mol) en DMF anhidro (1.5 L) se calienta a 145°C durante aproximadamente 1 h. Luego se enfría a 130°C y se añade 4,5-dibromo-4E-octeno (230 g, 0.8 mol). La solución de color marrón oscuro se calienta durante 38 h. Luego, la solución se deja enfriar a temperatura ambiente y se vierte cuidadosamente en hidróxido de amonio concentrado (2 L) y se agita toda la noche. Porciones de 500 mL de la mezcla se extraen tres veces con hexano (aprox. 350 mL), se lava con brine y luego con agua. La fase orgánica se seca (MgSO₄ anhidro) y el disolvente se elimina a presión reducida. El aceite marrón resultante se purifica por destilación a vacío obteniendo un rendimiento de 50%.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.51 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 1.65 (m, J = 7.4 Hz, 4H), 0.96 (t, J = 7.4 Hz, 6H).

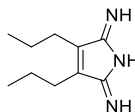
2,3-Dipropilmaleonitrilo (4)⁶²



Dipropilfumaronitrilo **3** (15.2 g, 0.09 mol) se disuelven en acetonitrilo seco (300 mL) y se agita en un reactor fotoquímico de inmersión con camisa de cuarzo, bajo atmósfera de argón, irradiando con una lámpara de Hg a presión. Después de 4 días, la reacción con un 80% de conversión se detuvo la reacción. El disolvente se eliminó mediante evaporación rotatoria, y los isómeros cis y trans se separaron mediante destilación fraccionada a presión reducida. El isómero trans se destila primero, a aproximadamente 40° C por debajo del isómero cis deseado, obtenido con 60% de rendimiento.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.29 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 1.56 (m, J = 7.5 Hz, 4H), 0.92 (t, J = 7.4 Hz, 6H).

3,4-bis-(n-propil)-pirrolina-2,5-diimina (5)⁶³

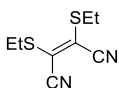


El compuesto **4** (4 g, 0.02 mol) se disolvió en 300 mL de metanol seco y se añadieron pequeños trozos recién cortados de Na (100 mg, 0.2 eq.). La mezcla se saturó con NH₃ gaseoso durante 0,5 h y luego se calentó a 65°C bajo presión positiva de argón. Se burbujeó NH₃ gaseoso a través de la mezcla a temperatura de reflujo durante aproximadamente 12 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, el disolvente se evaporó a sequedad al vacío. El producto amarillo oleoso resultante se disolvió en CHCl₃ bajo atmósfera de argón, se secó sobre Na₂SO₄, se trató con carbón activado y se filtró.

El disolvente se evaporó a presión reducida para obtener el producto como un sólido con excelente rendimiento, por lo que el producto se utilizó sin purificación adicional.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.33 (t, J = 7.8 Hz, 4H), 1.53 (q, J = 7.6 Hz, 4H), 0.97 (t, J = 7.4 Hz, 6H).

2,3-Ditioetilmaleonitrilo (**8**)⁶⁴



Una suspensión de bistioloato de sodio¹¹ **7** (40 g, 0,21 mol) en acetona (1 L), bromoetano (32.1 g, 0,43 mol) y una cantidad catalítica de NaI se calienta a reflujo durante 20 h. Después de este tiempo, la solución se filtra en caliente y el disolvente se elimina a presión reducida. El residuo oleoso de color naranja se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice utilizando como eluyente hexano / AcOEt (3:1) para producir **2** como un aceite amarillo con un rendimiento de 85%.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm) = 3.12 (q, J = 7.4 Hz, 4H), 1.39 (t, J = 7.4 Hz, 6H).

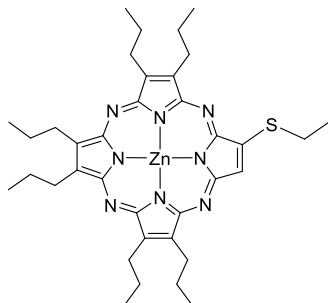
Tioetilmaleonitrilo (**9**)³⁵



Un tubo Schlenk seco y desgasificado, se carga con ditioetilmaleonitrilo **8** (1 g, 5.0 mol), trietilsilano (0.8 mL, 10.1 mmol) y 25 mL de THF seco bajo Ar. Después de 5 minutos, se agrega tiofencarboxilato de cobre (CuTC) (962 mg, 5.0 mmol) y Pd(PPh₃)₄ (146 mg, 0.13 mmol) bajo Ar. La mezcla de reacción se calienta a 55 °C por 45 min. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra a través de celita y el filtrado se lava tres veces con NaHCO₃ saturado y dos veces con H₂O. El disolvente se evapora a presión reducida y el residuo se purifica por cromatografía en columna en gel de sílice (eluyente: heptano / EtOAc 2:1) para dar un aceite amarillento con 24% de rendimiento.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.80 (s, 1H), 3.02 (q, J = 7.4 Hz, 2H), 1.37 (t, J = 7.4 Hz, 3H).

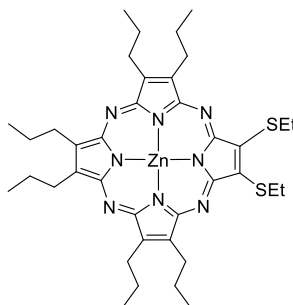
[7,8,12,13,17,18-Hexapropil-2-tioetilporfirazinato] de Zn(II) (**10**)



A un tubo schlenk secado al horno, que contiene la ditioetilporfirazina **11** (232 mg, 0.08 mmol) y CrCl_2 (98 mg, 0.8 mmol), se realizan ciclos vacío-argón y se agregan 18 mL de una mezcla 5:1 (v/v) de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) – *n*-BuOH. Se lleva a reflujo durante 7h y se evapora el disolvente a presión reducida, obteniendo un producto sólido de color azul, que se purifica por cromatografía en columna en gel de sílice con Tolueno-THF (100:1) como eluyente, para obtener el producto deseado con un rendimiento de 44%.

Pf: > 172.4-178.2 °C. **$^1\text{H-RMN}$** (300 MHz, THF-d_8): δ (ppm) = 8.75 (s, 1H), 3.95 – 3.88 (m, 12H), 3.72 (q, J = 7.4 Hz, 2H), 2.38 (dd, J = 7.3, 1.3 Hz, 12H), 1.79 (t, J = 7.4 Hz, 3H), 1.31 – 1.27 (m, 18H). **$^{13}\text{C-RMN}$** (75.5 MHz, THF-d_8): δ (ppm) = 159.46, 159.37, 159.05, 158.94, 158.38, 155.70, 149.09, 145.21, 145.03, 144.84, 144.71, 124.91, 67.57, 30.80, 29.16, 29.03, 27.89, 26.62, 26.55, 15.22, 14.75. **FT-IR** (KBr): ν (cm^{-1}) = 2958.3, 2930.3, 2870.5, 1724.0, 1633.4, 1490.7, 1464.7, 1371.1, 1315.2, 1264.1, 1235.2, 1154.1, 1117.5, 1085.7, 1071.6, 1036.6, 1015.3, 950.7, 890.0, 861.1, 794.5, 770.4, 757.9, 730.7, 573.7. **UV-vis** (THF): λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)) = 619 (4.69), 567(sh), 350 (4.72). **EM** (MALDI-TOF, DCTB): m/z = 688.4 [M^+]. **EM alta resolución:** m/z Calculado para [$\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{S}_2\text{Zn}$]: 688.3009; obtenido: 688.3001.

[7,8,12,13,17,18-Hexapropil-2,3-ditioetilporfirazinato] de Zn(II) (**11**)

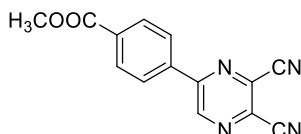


Magnesio (215 mg, 8.8 mmol) y una cantidad catalítica de I_2 , se calientan en 100 mL de butanol a reflujo bajo Ar. Transcurridas 8h se añade dipropilmaleonitrilo **4** (1584 mg, 8.8 mmol), ditioetilmaleonitrilo **8** (584 mg, 2.9 mmol) y se continúa calentando a reflujo por 24h. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo se agita a temperatura ambiente con 20 mL de TFA durante una

hora y la mezcla resultante, se vierte cuidadosamente sobre una mezcla 1:1 de agua-hielo/ NH_3 (30% ac.). El precipitado resultante, se filtra y se lava con agua y una mezcla 1:1 de metanol-agua. El sólido obtenido y $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (1340 mg, 7.3 mmol), se calientan en una mezcla 1:1 DMF/PhCl (50 mL) a 140°C durante 24h. El disolvente se elimina a presión reducida y el crudo se purifica por cromatografía en columna en gel de sílice utilizando como eluyente Tol/THF (99:1), obteniéndose un sólido azul con 9% de rendimiento.

Pf: $> 250^\circ\text{C}$. **^1H -RMN** (300 MHz, THF-d_8): δ (ppm) = 4.33 (q, $J = 7.4$ Hz, 4H), 4.01 – 3.85 (m, 12H), 2.40 (m, 12H), 1.59 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H), 1.36 – 1.24 (m, 18H). **EM** (MALDI-TOF, DCTB): $m/z = 748.3 - 754.3$ $[\text{M}]^+$. **EM alta resolución:** m/z Calculado para $[\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{S}_2\text{Zn}]$: 748.3042; obtenido: 748.3075.

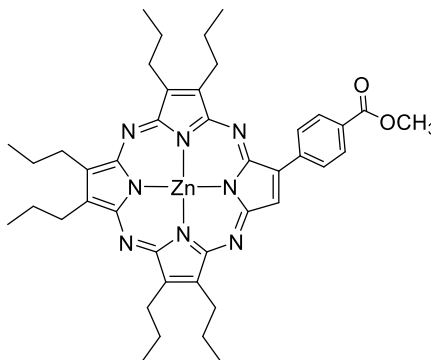
4-(5,6-dicianopirazina-2-il)benzoato de metilo (12)



Una disolución de bromopiruvato de etilo (500 mg, 2.56 mmol) y diaminomaleonitrilo (277 mg, 2.6 mmol) en 2 mL de DMF se agita a 80°C durante 4h. El disolvente se evapora a presión reducida y el crudo obtenido se purifica por columna cromatográfica [SiO_2 , heptano/AcOEt (7:3)] para dar lugar al compuesto deseado con un 30% de rendimiento.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.35 (s, 1H), 8.30 – 8.14 (m, 4H), 3.99 (s, 3H). **^{13}C -RMN** (75.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 165.87, 153.76, 144.29, 136.27, 133.90, 133.33, 131.60, 130.78, 127.97, 112.94, 112.76, 52.64. **EM** (ESI-MeOH + NaI): $m/z = 287.0539$ $[\text{M}^+ + \text{Na}]$. **IR** ν (cm^{-1}): 2953, 2916, 2845, 2238, 1710, 1548, 1435, 1278, 1011, 864, 771, 698.

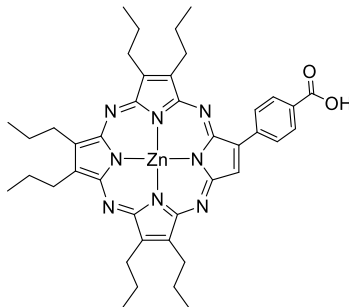
[7,8,12,13,17,18-Hexapropil-2-metoxycarbonilfenilporfirazinato] de Zn(II) (13)



En un tubo Schlenk seco y bajo argón se colocan la porfirazina monotioetil **10** (91 mg, 0,13 mmol), ácido 4-metoxycarbonilfenilborónico (71 mg, 0.4 mmol), Pd(PPh₃)₄ (15 mg, 0.013 mmol), CuTc (30 mg, 0.16 mmol) y 4,5 mL de THF. La mezcla se agita a 60 °C bajo Ar durante 24h. Luego se deja enfriar a temperatura ambiente y el crudo se absorbe en celita para realizar la cromatografía en columna en gel de sílice con Tolueno/THF (98:2) como eluyente. El compuesto se obtuvo como sólido azul (53% de rendimiento).

Mp > 250 °C. **¹H RMN** (300 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 9.60 (s, 1H), 9.48 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.41 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 3.99 (s, 3H), 3.98 – 3.88 (m, 12H), 2.44 – 2.35 (m, 12H), 1.30 (t, *J* = 7.3 Hz, 18H). **EM** (MALDI-TOF, DCTB): *m/z* = 762.3 – 769.3 [M⁺]. **EM alta resolución:** *m/z* Calculado para [C₄₂H₅₀N₈O₂Zn]: 762.3343; obtenido: 762.3343. **UV-Vis** (THF), λ_{max} (nm) (log ϵ): 622 (4.5), 591 (4.4), 544 (3.8), 415, (sh), 351 (4.6). **IR** ν (cm⁻¹): 2953, 2874, 1718, 1459, 1312, 1369, 1231, 1151, 1010, 948, 756.

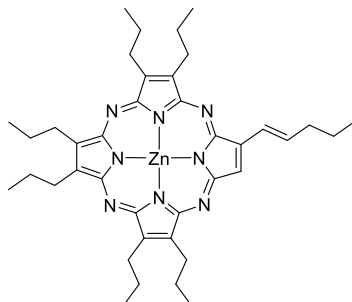
[7,8,12,13,17,18-Hexapropil-2-carboxifenilporfirazinato] de Zn(II) (TT117)



A una disolución de Pz **13** (47 mg, 0.06 mmol), en 62 mL de *t*-BuOH se adiciona KOH 85% (69 mg 1.2 mmol) y se agita a 40 °C, hasta agotar el material de partida. Luego, se añade a la mezcla 62 mL of HCl 0.1 M y se extrae con diclorometano (3X50ml). Los extractos orgánicos se reúnen y se lavan (2x30 mL). El disolvente se elimina a presión reducida y el producto sólido se purifica por cromatografía en columna [SiO₂, Tol/THF (1:1) y luego THF-MeOH (1-1)], obteniéndose el compuesto como un sólido azul con un 60% de rendimiento.

¹H RMN (300 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 9.59 (s, 1H), 9.46 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.43 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 3.94 (m, 12H), 2.40 (m, 12H), 1.30 (m, 18H). **EM** (MALDI-TOF, DCTB): *m/z* = 748.3 – 755.3 [M⁺]. **EM alta resolución:** *m/z* Calculado para [C₄₁H₄₈N₈O₂Zn]: 748.3192; obtenido: 748.3186. **UV-Vis** (THF), λ_{max} (nm) (log ϵ): 622 (4.6), 591 (4.5), 544 (3.8), 414 (sh), 351 (4.7). **IR** ν (cm⁻¹): 3311-2527 (tensión OH), 1718, 1667, 1604, 1425, 1274, 946, 752.

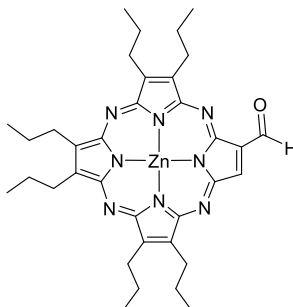
[7,8,12,13,17,18-Hexapropil-2-pentenilporfirazinato] de Zn(II) (14)



A un tubo schlenk seco con monotioetilporfirazina **10** (76 mg, 0.11 mmol), ácido 1-pent-1-enilborónico (38, 0.3 mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (13 mg, 0.01 mmol) y CuTc (21 mg, 0.13 mmol) se realizan ciclos vacío-argón y se adicionan 4 mL de THF seco. La mezcla se agita a 60°C durante 24h bajo atmósfera de argón. Se deja llegar a temperatura ambiente y el producto obtenido se absorbe en celita. A continuación, se evapora el disolvente y se purifica por cromatografía en columna con Tolueno/THF (99:1), para obtener un sólido azul con un rendimiento de 38%.

¹H-RMN (300 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 9.00 (s, 1H), 7.96 (m, 2H), 4.20 – 3.77 (m, 12H), 2.47 – 2.17 (m, 12H), 1.88 (m, 2H), 1.25 (m, 23H). **¹³C-RMN** (75.5 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 159.99, 159.88, 159.70, 159.45, 159.15, 158.74, 158.45, 156.73, 145.37, 145.15, 145.03, 144.87, 144.67, 138.67, 127.68, 124.56, 37.55, 33.03, 30.80, 30.47, 29.17, 29.06, 23.94, 23.73, 15.26, 15.21, 14.60. **FT-IR** (KBr): ν (cm⁻¹) = 2961.3, 2934.3, 2870.5, 1717.4, 1663.3, 1447.2, 1261.7, 1207.7, 1122.2, 876.7, 673.6, 619.4. **UV-vis** (THF): λ_{max} (nm) (log ϵ (dm³ mol⁻¹ cm⁻¹)) = 617 (4.64), 599 (4.60), 570 (sh), 555 (sh), 350 (4.73). **EM** (MALDI-TOF, DCTB): m/z = 696.4 [M⁺]. **EM alta resolución**: m/z Calculado para [C₃₉H₅₂N₈Zn]: 696.3601; obtenido: 696.3609.

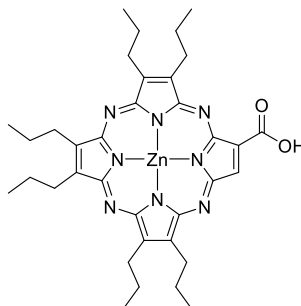
[7,8,12,13,17,18-Hexapropil-2-vinilporfirazinato] de Zn(II) (**15**)



A una suspensión de OsO₄ (1.5 mg (tetroxido de osmio en poli(4-vinilpiridina))) y **14** (42 mg, 0.06 mmol) en 30 mL of THF, se agrega gota a gota una solución saturada de NaIO₄ (22 mL) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita por 24h a la misma temperatura, luego se filtra sobre celita y se evapora el disolvente a presión reducida. El producto crudo, se purifica por cromatografía en columna utilizando como fase móvil: Tolueno/THF (98:2), para obtener un sólido azul (8 mg, 85%).

¹H-RMN (300 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 11.84 (s, 1H), 9.52 (s, 1H), 3.87 (m, 12H), 2.38 (m, 12H), 1.30 (m, 18H). **¹³C-RMN** (75.5 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 188.42, 163.57, 163.38, 163.22, 162.87, 159.09, 158.94, 154.70, 154.10, 147.13, 146.78, 146.68, 145.39, 145.09, 138.88, 132.16, 29.05, 28.97, 26.46, 26.40, 26.37, 15.21, 15.14. **FT-IR** (KBr): ν (cm⁻¹) = 2961.3, 2935.0, 2866.3, 1718.4, 1664.2, 1516.4, 1448.2, 1273.5, 1205.5, 1124.2, 1097.2, 775.7, 673.6, 627.5. **UV-vis** (THF): λ_{\max} (nm) (log ϵ (dm³ mol⁻¹ cm⁻¹)) = 625 (4.67), 577 (4.25), 567 (sh), 539 (4.29), 358 (4.50), 345 (4.51). **EM** (MALDI-TOF, DCTB): m/z = 656.4 [M⁺]. **EM alta resolución**: m/z Calculado para [C₃₅H₄₄N₈OZn]: 656.2924; obtenido: 656.2918.

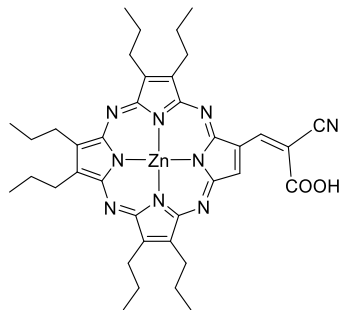
[7,8,12,13,17,18-Hexapropil-2-carboxiporfirazinato]de Zn(II) (TT116)



Sobre una disolución de formilPz **15** (8 mg, 0.01 mmol) en 2 mL de THF a 0 °C, se añade gota a gota una disolución de NaClO₂ (27 mg, 0.02 mmol) en agua (0.5 mL, grado Mili-Q). Posteriormente, se añade ácido sulfámico (3 mg, 0.03 mmol) diluido en agua (0.6 mL, grado Mili-Q). Una vez que desaparece el material de partida (aprox. 10 min), la solución se vierte en HCl acuoso (5 mL, 1 M) precipitando un sólido verdoso. El sólido se filtra, se disuelve en DCM, se lava con agua y se seca con MgSO₄. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna en gel de sílice; utilizando como eluyente: tolueno/THF 2: 1 y luego THF/MeOH 1-1. El producto obtenido, se filtra sobre celita para eliminar trazas de sílica, utilizando THF. Luego de eliminar el disolvente a presión reducida, el compuesto se obtuvo como un sólido azul con un rendimiento de 60%.

¹H- RMN (300 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 9.60 (s, 1H), 3.87 (m, 12H), 2.37 (m, 12H), 1.30 (m, 18H). **¹³C- RMN** (75.5 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 163.87, 163.45, 162.99, 162.77, 162.59, 159.50, 157.97, 154.42, 152.43, 147.25, 147.01, 146.77, 146.13, 145.53, 136.81, 132.58, 33.03, 30.79, 30.46, 29.07, 15.21, 15.14, 14.58. **FT-IR** (KBr): ν (cm⁻¹) = 3383.6 (br), 2968.4, 2928., 2860.5, 1713.3, 1665.3, 1097.2, 885.6, 777.5, 615.2. **UV-vis** (THF): λ_{\max} (nm) (log ϵ (dm³ mol⁻¹ cm⁻¹)) = 618 (4.65), 581 (4.36), 570 (sh), 544 (3.83), 355 (4.54), 344 (4.54). **EM** (MALDI-TOF, DCTB): m/z = 672.4 [M⁺]. **EM alta resolución**: m/z Calculado para [C₃₅H₄₄N₈O₂Zn]: 672.2873; obtenido: 672.2846.

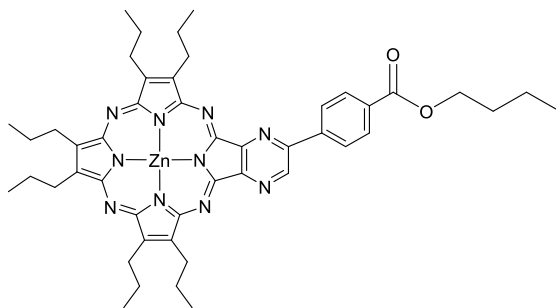
[7,8,12,13,17,18-Hexapropil-2-(ácido-2-cianoacrilico) porfirazinato] de Zn(II) (TT119)



Una solución de **15** (19 mg, 0.03 mmol), ácido cianoacético (12 mg, 0.14 mmol, 5.0 equiv.) y piperidina (67 μ L, 0.68 mmol, 24 equiv.) en MeOH (2 mL) se calienta a temperatura de reflujo durante 10 h. Después de enfriarse a temperatura ambiente, el disolvente se elimina a presión reducida, el crudo se extrae con CH_2Cl_2 (100 mL) y H_2O (200 mL) y la solución se agita vigorosamente, ajustando el pH de la fase acuosa a 2 con H_3PO_4 2 M (7,0 mL). La fase orgánica se lava una segunda vez con 200 mL que contiene H_3PO_4 2M (1,0 mL, pH = 2). Tras la evaporación del disolvente a presión reducida, el crudo se purifica por cromatografía en columna en gel sílice, utilizando como fase móvil Tol/THF (2:1) y luego THF-MeOH (1-1). Rendimiento 11%.

^1H -RMN (300 MHz, $\text{THF}-d_8$): δ (ppm) = 10.13 (s, 1H), 10.00 (s, 1H), 9.54 (s, 1H), 3.87 (m, 12H), 2.36 (m, 12H), 1.28 (m, 18H). **EM** (MALDI-TOF, DCTB): m/z = 723.4 [M^+]. **UV-vis** (THF): λ_{max} (nm) ($\log \varepsilon$ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)) = 654 (sh), 638 (4.6), 589 (4.5), 578(sh), 541 (sh), 352 (4.8).

[7,8,12,13,17,18-Hexapropil-2,3-pirazino-butoxicarbonilfenilporfirazinato] de Zn(II) (16)

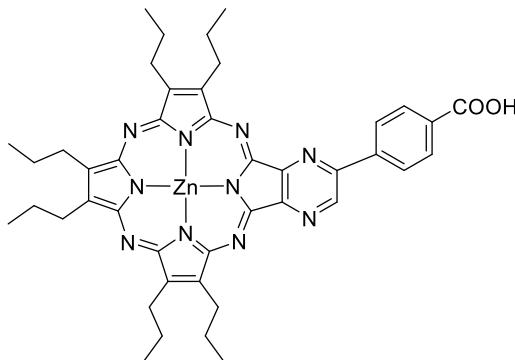


Magnesio (44 mg, 1.8 mmol) y una cantidad catalítica de I_2 , se calientan en 17 mL de butanol a reflujo bajo Ar. Transcurridas 8h se añade dipropilmaleonitrilo **4** (491 mg, 3.0 mmol) y **12** (120 mg, 0.6 mmol) y se continúa calentando a reflujo por 24h. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo se agita a temperatura ambiente con 12 mL de TFA durante una hora y la mezcla resultante, se vierte cuidadosamente sobre una mezcla 1:1 de agua-hielo/ NH_3 (30% ac.). El precipitado resultante, se filtra y se lava con agua y una mezcla 1:1 de metanol-agua. El sólido

obtenido con $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (275, 1.5 mmol), se calientan en una mezcla 1:1 DMF/PhCl (25 mL) a 140 °C durante 24h. El disolvente se elimina a presión reducida y el crudo se purifica por cromatografía en columna en gel de sílice utilizando como eluyente CHCl_3/Tol (7:3) en gradiente creciente de polaridad, obteniéndose el compuesto deseado con un 17 % de rendimiento.

Pf: > 250 °C. **$^1\text{H-RMN}$** (300 MHz, THF-d_8): δ (ppm) = 9.99 (s, 1H), 8.86 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 8.38 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 4.43 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 4.10 – 3.90 (m, 14H), 2.53 – 2.33 (m, 12H), 1.86 (dd, J = 8.7, 6.3 Hz, 2H), 1.66 – 1.56 (m, 2H), 1.32 (m, 18H), 1.08 (t, J = 7.4 Hz, 3H). **EM** (MALDI-TOF, DCTB): m/z = 856.4 – 863.4 $[\text{M}]^+$. **EM alta resolución:** m/z Calculado para $[\text{C}_{47}\text{H}_{56}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{Zn}]$: 856.3874; obtenido: 856.3869. **UV-Vis** (THF), λ_{max} (nm) (log ϵ): 610 (4.6), 582 (sh), 558 (3.8), 350 (4.5). **IR** ν (cm^{-1}): 2957, 1720, 1464, 1271, 1105, 1015, 948, 752.

[7,8,12,13,17,18-Hexapropil-2,3-pirazino-carboxifenilporfirazinato]Zn(II) (TT118)



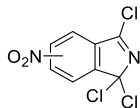
A una disolución de Pz **16** (155 mg, 0.2 mmol), en 180 mL de *t*-BuOH se adiciona KOH 85% (203 mg 3.7 mmol) y se agita a 40 °C, hasta agotar el material de partida. Luego, se añade a la mezcla 100 mL of HCl 0.1 M y se extrae con diclorometano (3X50mL). Los extractos orgánicos se reúnen y se extraen con H_2O (2x30 mL). El disolvente se elimina a presión reducida y el producto sólido se purifica por cromatografía en columna [SiO_2 , Tol/THF (2:1) y luego THF/MeOH (1-1)], obteniéndose el compuesto como un sólido azul con un 60% de rendimiento.

Pf: > 250 °C. **$^1\text{H-RMN}$** (300 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 10.00 (s, 2H), 8.58 (m, 2H), 8.33 (d, J = 1.3 Hz, 2H), 3.86 (d, J = 8.3 Hz, 12H), 2.37 (s, 12H), 1.33 – 1.18 (m, 18H). **EM** (MALDI-TOF, DCTB): m/z = 800.3 – 806.3 $[\text{M}]^+$. **EM alta resolución:** m/z Calculado para $[\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{Zn}]$: 800.3248; obtenido: 800.3269. **UV-Vis** (THF), λ_{max} (nm) (log ϵ): 616 (4.8), 564 (4.0), 354 (4.6). **IR** ν (cm^{-1}): 3291-2525 (tensión OH), 1685, 1608, 1462, 1284, 1015, 931, 728.

1.5.3 Síntesis de derivados de híbridos metalo-ftaloporfirazinas de tipo ABAC para su aplicación en DSSCs

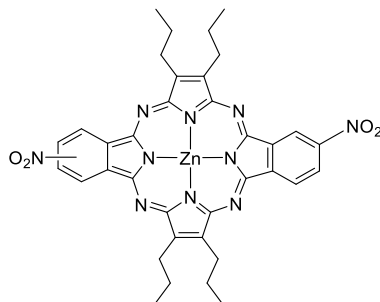
1.5.3.1 Síntesis de precursores

5/6-nitro-1,1,3-tricloroisoindolenina (**17**)⁷⁷



Se preparó tal y como ha sido reportado. ¹³C-RMN (75.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 163.44, 163.24, 156.46, 152.96, 150.68, 149.93, 136.55, 133.75, 128.20, 127.12, 123.81, 123.20, 118.12, 117.78, 98.61, 98.55.

[2,3,12,13- tetrakis(*n*-propil)-7,8,17,18-(4'-nitrobenzo)- porfirazinato] de zinc(II) (**18**)

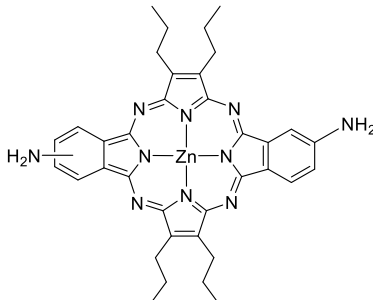


En un matraz de tres bocas se disuelve 3,4-dipropilpirrolina-2,5-diimina (**5**) (889 mg, 5.0 mmol) en THF seco (370 mL) bajo argón y se añade trietilamina (2.1 mL, 14.9 mmol) disuelta en 5 mL de THF, se lleva a -40 °C y se agita bajo argón durante 20 minutos. A esta solución, se añade gota a gota (durante 1h aproximadamente) una solución de 5/6-Nitro-1,1,3-tricloroisoindolenina (**17**) (1200 mg, 5.0 mmol) en 136 mL de THF seco. La mezcla se agita 2h a -40 °C y se deja llegar lentamente (aprox. 10h) a temperatura ambiente continuando la agitación. Cuando el color se torna verde, se filtra rápidamente y el filtrado se lleva nuevamente a reflujo en un nuevo matraz, se adiciona hidroquinona (819 mg, 7.4 mmol), metóxido sódico (1181 mg, 21.9 mmol) y se continúa el reflujo por 12h. Se deja llegar a temperatura ambiente, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo se lava con agua caliente y etanol, se disuelve en PhCl/DMF (2:1) y se añade Zn(OAc)₂ y se lleva a reflujo x 24h bajo argón. Se deja llegar a temperatura

⁷⁷ Young, J. G.; Onyebuagu, W. J. *Org. Chem.* **1990**, 55 (7), 2155.

ambiente y se concentra en rotavapor. El residuo se lava con agua y alcohol y se utiliza sin purificación adicional para la siguiente etapa.

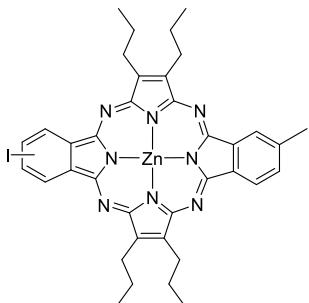
[2,3-12,13-(4'-aminobenzo)-7,8,17,18-tetrakis-(propil)-porfirazinato] de Zn(II) (19)



El producto crudo obtenido **18** (556 mg, 0.8 mmol) y $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (3g, 12,5 mmol) se disuelven en una mezcla THF/DMF (3:2), se calienta a 70 °C durante 24h y se evapora el disolvente a presión reducida. El producto (de color verdoso) se purifica por cromatografía en columna en gel de sílice, utilizando cabeza de columna (en celita) y como eluyente heptano/acetato de etilo (2:1). El rendimiento del proceso calculado desde 5/6-Nitro-1,1,3-tricloroisindolenina fue de 14.3%.

Mp > 250°C. $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, THF-d_8): δ (ppm) = 8.98 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 8.48 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 7.33 (dt, J = 8.0, 2.1 Hz, 2H), 5.59 (s.a., 4H), 3.95 (m, 8H), 2.42 (m, 8H), 0.92 (m, 12H).

[2,3-12,13-(4'-aminobenzo)-7,8,17,18-tetrakis-(propil)-porfirazinato] de Zn(II) (20)

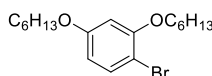


Una suspensión de $\text{Pz}(\text{NH})_2$ **19** (77 mg, 0.1 mmol) en H_2SO_4 2,5 M (2 mL) y THF seco (1 mL), se enfría a -15 °C y se añade gota a gota una solución de NaNO_2 (138 mg, 2 mmol) en agua con agitación constante. Después de la adición total, la mezcla se agita durante 2 horas a -10 °C y luego se vierte sobre una solución de KI (176 mg, 1.06 mmol) en agua fría (1 mL). La mezcla resultante se agitó durante 45 min. a la misma temperatura. Luego de lo cual, el baño se retira y la mezcla se deja llegar a temperatura ambiente. A la mezcla de reacción se adiciona THF y se extrae con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (3 veces), luego con agua y la fase orgánica se seca con MgSO_4 anhidro. El disolvente se evapora a vacío y el sólido azul se purifica por cromatografía en columna en gel de sílice, utilizando como eluyente tolueno/piridina (100:2), para obtener el producto deseado con un rendimiento de 60%.

¹H-RMN (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 9.52 (s, 2H), 9.01 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.54 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 3.80 (m, 8H), 2.30 (d, *J* = 10.0 Hz, 8H), 1.28 (m, 12H). **EM** (MALDI-TOF, DCTB): *m/z* = 896 – 901 [M]⁺. **EM alta resolución:** *m/z* Calculado para [C₄₃H₄₈N₁₀O₂Zn]: 896.0282; obtenido: 896.0255.

1.5.3.2 Síntesis de un derivado de Porfirazina tipo ABAC para DSSC

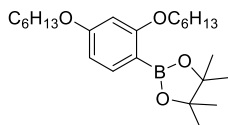
1-bromo-2,4-bis(hexiloxi) benceno (**21**)⁷¹



Una mezcla de 4-bromobenceno-1,3-diol (5 g, 26,5 mmol), 1-bromohexano (20 mL, 142 mmol) y K₂CO₃ (30 g, 217 mmol) en 30 ml de DMF a 90 °C se agita durante 3 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla se vierte en 100 mL de agua y se extrae con CH₂Cl₂. La fase orgánica combinada se evapora a vacío para eliminar el disolvente. El residuo se somete a cromatografía en columna de gel de sílice, eluyendo con hexano/CH₂Cl₂ (2:1) para dar un aceite incoloro (9,4 g, 99%).

¹H-RMN (300 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 7.37 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 6.46 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 6.37 (dd, *J* = 8.7, 2.7 Hz, 1H), 3.98 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 3.92 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.90 – 1.70 (m, 4H), 1.58 – 1.24 (m, 12H), 0.91 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H).

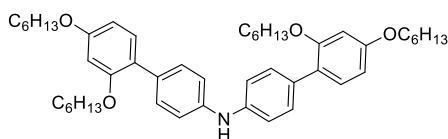
2-(2,4-bis (hexiloxi) fenil)-4, 4, 5, 5-tetrametil-1, 3, 2-dioxaborolano (**22**)⁷¹



A una solución de **21** (5.9 g, 16,4 mmol) en 150 mL de THF a -78 °C, se le añade *n*-BuLi (17,5 mmol) bajo argón. La mezcla se agita durante 1 h a la misma temperatura y luego se añade el borato de isopropil pinacol (3.35 g, 18 mmol), la mezcla resultante se permite llegar a temperatura ambiente y se agita por otras 6 h. La reacción se termina añadiendo 20 mL de solución acuosa saturada de NH₄Cl, la mezcla resultante se vierte en 100 mL de agua, y la solución se extrae con acetato de etilo. Las fases orgánicas se secan sobre MgSO₄. El disolvente se evapora a presión reducida y el residuo se purifica por cromatografía de columna sobre gel de sílice con una mezcla hexano/AcOEt (2:1) para producir aceite incoloro (4,5 g, 68%).

¹H-RMN (300 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 7.57 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 6.42 (dd, J = 8.1, 2.1 Hz, 1H), 6.38 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 3.94 (m, 4H), 1.95 (m, 4H), 1.76 (m, 8H), 1.61 (m, 8H), 0.90 (m, 6H).

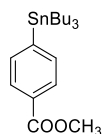
Bis(2',4'-dihexoxibifenil-4-il) amina (23)⁷²



Una mezcla de **22** (1.5 g, 3.7 mmol), 4,4'-dibromodifenilamina (550 mg, 1.7 mmol), K₂CO₃ (7 mL de una solución acuosa 2 M) y Pd(PPh₃)₄ (40 mg, 0.34 mmol) en 20 mL de tolueno desgasificado se somete a reflujo bajo argón toda la noche. Al enfriarse, se añaden 50 mL de agua y la solución se extrae varias veces con CH₂Cl₂. Las fases orgánicas se combinan, se lavan con *brine*, se secan con MgSO₄ y luego se evapora el disolvente a vacío. Se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice, (heptano/CH₂Cl₂ 4:1 y luego 1:1) para obtener el producto deseado con un rendimiento de 42%.

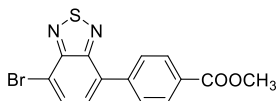
¹H-RMN (300 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 7.45 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 7.24 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.11 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 6.55 (m, 4H), 5.77 (s, 1H), 3.96 (m, 8H), 1.86 – 1.67 (m, 8H), 1.58 – 1.21 (m, 24H), 0.91 (dt, J = 7.2, 6.3 Hz, 12H).

Benzoato de metilo-4-(Tri-tert-butilstannil) (24)⁷³



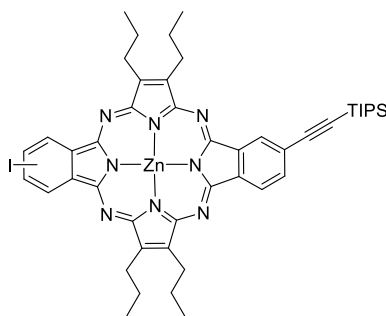
Metil-4-yodobenzoato (300 mg, 1.15 mmol) y Pd(PPh₃)₄ (70 mg, 0.06 mmol) se colocan en un tubo Schlenk seco y bajo argón. A continuación, se añade tolueno (12 mL) y hexa-*n*-butilditin, (1.15 mL, 2.3 mmol,) destilados y desgasificados y se agita a reflujo durante 5 horas bajo atmósfera argón. A continuación, el disolvente se evapora y el producto se purifica por cromatografía de columna corta en gel de sílice, utilizando heptano como eluyente para obtener el producto deseado como un líquido amarillo/blanco. Rendimiento: 358 mg, 73%.

¹H-RMN (300 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 7.9 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 7.5 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 3.9 (s, 3H), 1.57 – 1.48 (m, 6H), 1.40 – 1.26 (m, 6H), 1.11 – 1.05 (m, 6H), 0.95 – 0.86 (m, 9H). **¹³C-RMN** (75 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 167.79, 149.88, 136.60, 129.75, 128.55, 51.92, 28.92, 27.19, 13.47, 9.47.

Metil-4-(7-bromobenzo [c] [1, 2, 5] tiadiazol-4-il) benzoato (25)¹⁸

24 (359 mg, 0,84 mmol), 4,7-bromo-2,1,3-benzotiadiazol (164 mg, 0,56 mmol), CsF (170 mg, 1,12 mmol), PdCl₂ (5 mg, 0,028 mmol), CuI (5 mg, 0,028 mmol) se colocan en un Tubo de Schlenk seco y bajo argón. Luego se añade bajo argón DMF seca (4 mL) y *t*-Bu₃P (20 µL, 0.08 mmol) y la mezcla se agita a 45 °C hasta que se consuma el material de partida (TLC Heptano/AcOEt 4:1). La mezcla de reacción se diluye con AcOEt (50 mL) y se lava con agua (3 × 50 mL), se seca (Na₂SO₄) y se concentra a vacío y la mezcla cruda se purifica por cromatografía de columna en gel de sílice utilizando heptano/AcOEt (5:1) como eluyente obteniendo el producto deseado como un sólido amarillo con un rendimiento de 17%.

¹H-RMN (300 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 8.2 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 8.00 – 7.95 (m, 2H), 7.7 (s, 1H), 7.6 (s, 1H) 4.0 (s, 3H). **¹³C-RMN** (75 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 166.7, 153.9, 152.8, 140.9, 132.8, 132.2, 129.9, 129.1, 128.7, 127.2, 114.2, 52.3. **UV-Vis** (THF) λ_{max} (nm) (log ϵ (dm³ mol⁻¹ cm⁻¹)) = 363 (3.85), 313 (4.07), 302 (4.14), 275 (4.31), 242 (3.91) nm. **HR-MS** (APPI - FTMS) *m/z* Calcd para [C₁₄H₉BrN₂O₂S]: 347.9568; encontrado: 347.9562.

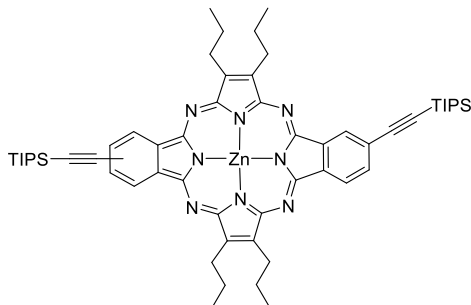
Porfirazina 26

Una mezcla de **20** (100 g, 0.12 mmol), triisopropilsililacetileno (25µl, 1eq.), Pd(PPh₃)₄ (7,5g, 0.05 eq), THF seco (10 mL) y Et₃N seca (2 ml) se llevan a reflujo suavemente durante 4 h bajo argón. Luego, el disolvente se evapora a presión reducida. El residuo se purifica por cromatografía de columna sobre biobeads, utilizando tolueno como eluyente para dar el producto (34mg, 33%) como un sólido azul verdoso.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = **9.08** (d, *J* = 17.2 Hz, 2H), 8.84 (s, 1H), 8.52 (s, 1H), 8.28 (dd, 2H), **6.91 (d)**, **6.52 (d)**, **4.89 – 4.76 (m)**, 3.23 (m, 8H), 2.02 (m 8H), 1.26-1.16 (m, 30H), 0.93 – 0.81 (m, 6H). (En negrita, señales de piridina). **¹³C-RMN** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 143.25, 137.31, 127.34, 122.19, 77.42, 77.00, 76.58, 29.70, 27.82, 27.75, 27.63, 25.25, 25.22, 18.99, 14.91, 14.86, 14.83, 11.69. **UV-vis** (CDCl₃): λ_{max} (nm)

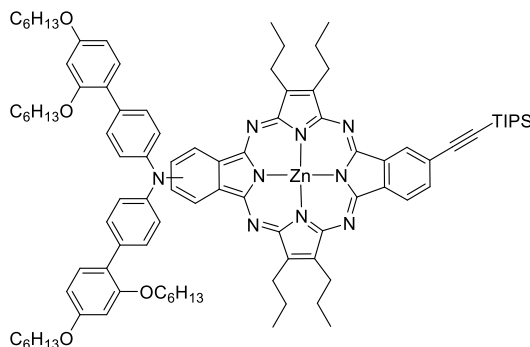
($\log \varepsilon$ (dm³ mol⁻¹ cm⁻¹)) = 644 (sh), 632 (4.8), 577 (4.1), 440 (sh), 3.58 (4.5). **EM** (MALDI-TOF), m/z : 951 [M]⁺ (100%).

Porfirazina 27



¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = δ 99.08 (d, J = 17.2 Hz, 2H), 8.84 (s, 1H), 8.52 (s, 1H), 8.28 (dd, 2H), **6.91 (d)**, **6.52 (d)**, **4.89 – 4.76 (m)**, 3.23 (m, 8H), 2.02 (m 8H), 1.26–1.16 (m, 48H), 0.93 – 0.81 (m, 6H). (En negrilla señales de piridina). **EM** (MALDI-TOF), m/z : 1085,4 (100) [M]⁺ + Py.

Porfirazina 28

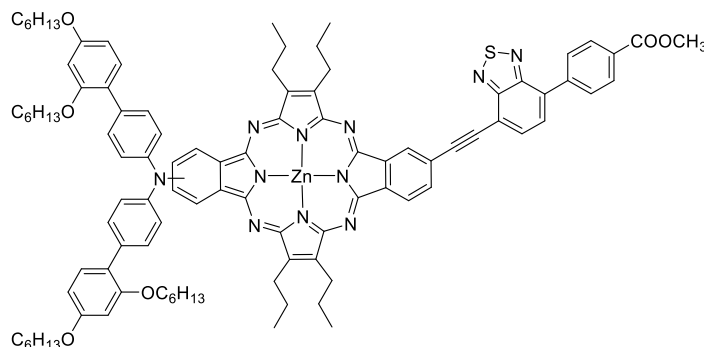


A un matraz Schlenck que contiene **27** (20 mg, 1 eq.) diarilamina (**23**) (13 mg, 1.5 eq.), Pd₂(dba)₃ (0.01eq.), tri-*t*-butilfosfina (0.03 eq., una gota), *t*-BuONa (5 mg, 2.5 eq.) se agrega tolueno anhidro bajo argón. La suspensión se lleva a reflujo durante 30 minutos. La mezcla resultante se filtra sobre celita y se concentra a presión reducida. El residuo fue purificado por cromatografía de columna en biobeads utilizando tolueno como eluyente para dar el producto (18mg, 70%) como un sólido azul verdoso.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.41 – 9.04 (m, 2H), 8.16 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.92 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.75 – 7.29 (m, 10H), 7.29 – 7.11 (m, 5H), 6.60 (s, 3H), 3.91 (d, J = 68.0 Hz, 11H), 2.29 (s, 6H), 1.82 (s, 7H), 1.49 (d, J = 6.8 Hz, 10H), 1.26 (s, 14H), 0.90 (d, J = 21.4 Hz, 13H), -0.57 (d, J = 12.8 Hz, 10H). **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 130.94, 130.52, 130.40, 130.29, 127.68, 126.07, 125.21, 124.04, 122.09, 117.16, 105.44, 100.56, 77.20, 68.04, 68.01, 34.05, 29.98, 26.85, 25.02, 24.68, 22.9, 18.88, 14.88, 14.82,

14.77, 14.05, 14.02, 11.60. **UV-vis** (CDCl₃): λ_{\max} (nm) ($\log \varepsilon$ (dm³ mol⁻¹ cm⁻¹)) = 650 (4.8), 598 (4.2), 362 (sh), 346 (4.7). **EM** (MALDI-TOF), m/z : 1545.7 [M]⁺ (100%).

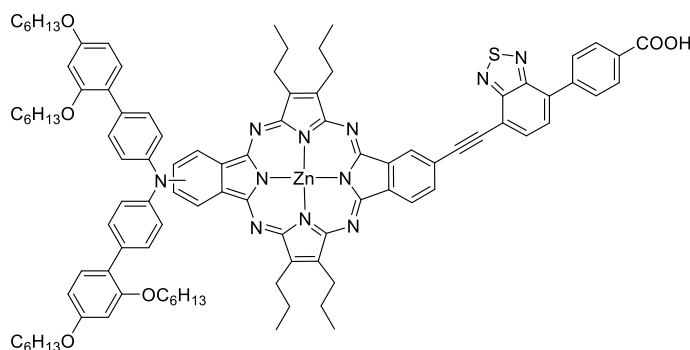
Porfirazina 29



A una solución de **28** (1eqv.) en THF seco, se añade TBAF (1M en THF, 2.5 eq.) y la solución resultante se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente. Se añade agua (5 mL) y se extrae con DCM (2 x 5 mL). Las fases orgánicas se reúnen, se secan (Na₂SO₄) y se evapora el disolvente a presión reducida. Al residuo obtenido (1eqv) se añade el ligando **25** (1.5 eq.), Pd(PPh₃)₄ (0.01eqv) y 2 mL de una mezcla desgasificada de benceno/trietilamina (1:1). La solución verde se calentó a 60°C hasta agotar el material de partida (observado por TLC). Luego se evapora el disolvente a presión reducida y el residuo se trata con agua y se extrae con CH₂Cl₂. Los extractos orgánicos se lavan con agua y luego salmuera, se secan sobre MgSO₄ y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo se purifica por cromatografía de columna (biobeads) utilizando tolueno como eluyente para dar el producto (5mg, 33%) como un sólido azul verdoso.

UV-vis (CDCl₃): λ_{\max} (nm) ($\log \varepsilon$ (dm³mol⁻¹cm⁻¹)) = 658 (4.4), 600 (sh), 441 (sh), 344 (4.3)
EM (MALDI-TOF), m/z : 1657.7 [M]⁺ (100%).

Pz TT120



A una solución de **29** en una mezcla de THF/MeOH (3:2) se añade una solución de NaOH (20% p/p en agua). La solución se calienta a 40 °C durante 2 horas. Se deja llegar

a temperatura ambiente, se añade Et₂O (5 mL) y se extrae con HCl 1M y agua. Las fases orgánicas se reúnen y se secan sobre MgSO₄ anhidro. El disolvente se evapora a presión reducida y el residuo se purifica mediante cromatografía en columna (gel de sílice, DCM luego 1:99 MeOH/DCM) obteniendo un sólido verde-marrón (rendimiento: 75%).

UV-vis (CDCl₃): λ_{max} (nm) ($\log \varepsilon$ (dm³ mol⁻¹ cm⁻¹)) = 650 (4.3), 600 (3.9), 346 (sh). **EM** (MALDI-TOF), m/z : 1657.7 (100) [M]⁺.

Capítulo 2. Diseño y síntesis de derivados de porfirazina para evaluar procesos de fisión de singlete

2.1 Introducción

La utilización eficiente de los fotones de alta energía representa uno de los principales desafíos con respecto a la optimización de la energía fotovoltaica de tercera generación. En este sentido, los esquemas de conversión de energía solar convencionales presentan un tope teórico absoluto, denominado "límite de Shockley-Queisser (o límite de balance detallado), el cual establece una eficiencia máxima de conversión no mayor del 33%.⁷⁸ Una estrategia prometedora es el desarrollo de tecnologías que emplean la fisión singlete (*Singlet Fission, SF*).

La fisión singlete es una reacción fotofísica típica de algunos compuestos orgánicos donde un estado singlete excitado evoluciona en dos spin-tripletes y aunque se conoce desde hace más de 50 años; en los últimos años el interés por este fenómeno se ha ido incrementando rápidamente.⁷⁹ En el proceso de fisión de singlete, un cromóforo orgánico en un estado singlete excitado comparte su energía de excitación con un cromóforo vecino en estado fundamental y ambos se convierten en estados triplete excitados. Los dos cromóforos pueden ser del mismo tipo ("homofisión") o de diferentes tipos ("heterofisión"). En principio, el intercambio de energía de excitación podría ser más extenso, lo que daría como resultado la formación de más de dos estados tripletes.⁸⁰ Cuando se incorpora un material cromóforo de este tipo a una célula fotovoltaica, ésta puede superar el límite de eficiencia.

La limitación principal para la aplicación de SF de manera masiva en la práctica es que esta propiedad sólo la presentan un número limitado de materiales orgánicos. Es por ello que en los últimos años está creciendo el interés en el desarrollo de nuevos sistemas cromóforos adecuados para el aprovechamiento de este fenómeno en células solares.

Entre los materiales que presentan SF, se encuentran algunos cristales moleculares (principalmente poliacenos), agregados (carotenoides), conjugados poliméricos y dímeros de poliacenos u o-quinodimetanos. Un ejemplo bien estudiado de cristales moleculares es el pentaceno sólido, donde se han descrito escalas de tiempo de SF de 70 a 200 fs basadas en mediciones de absorción transitoria (TA) y de espectroscopía de fotoemisión de dos fotones resueltos en el tiempo. A pesar de los intensos esfuerzos de investigación recientes⁸¹, aún no existe un consenso para explicar la naturaleza de este proceso⁸².

⁷⁸ Kunzmann, A.; Gruber, M.; Casillas, R.; Zirzmeier, J.; Stanzel, M.; Peukert, W.; Tykwinski, R. R.; Guldi, D. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 10742.

⁷⁹ Casanova, D. *Chem. Rev.* **2018**, 118 (15), 7164.

⁸⁰ Smith, M. B.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2010**, 110 (11), 6891.

⁸¹ Monahan, N.; Zhu, X.-Y. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2015**, 66 (1), 601.

⁸² Refaely-Abramson, S.; Da Jornada, F. H.; Louie, S. G.; Neaton, J. B. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, 119 (26), 1.

En un intento de explicar teóricamente dicha naturaleza; Refaely-Abramson, S. *et al.* En 2017, publicaron su teoría basada la función de Green, que sugiere que la interacción electrón-electrón puede ser un mecanismo central para la SF ultrarrápida en el pentaceno sólido. Sus cálculos muestran que esta descomposición tiene lugar en escalas de tiempo del orden de 50 fs, sin transiciones a estados virtuales de excitón o procesos directos asistidos por fonones. Además, dicho análisis reveló la importancia de la simetría en el proceso de SF, y mostró que no solo la conservación de la energía, sino también la simetría de inversión, el número de moléculas de simetría-desiguales en una célula unitaria y la paridad de cada estado triplete, juegan un papel central en la determinación de las tasas de SF en cristales, sugiriendo que los experimentos futuros pueden ajustar la tasa de SF al alterar la estructura y simetría de los cristales.

Uno de los retos clave es la consecución de una absorción fuerte y eficiente de la luz tal y como ocurre en los centros fotosintéticos. Un trabajo recientemente publicado por nuestro grupo,⁸³ muestra el uso sinérgico de un material como es una Sub-ftalocianina (SubPc) que absorbe luz, y un material de SF, como un dímero de pentaceno (Pnc₂), en una tríada SubPc-Pnc₂. En esta tríada, la SubPc actúa como una antena luminosa y transfiere energía al Pnc₂ por transferencia de energía de resonancia de Förster (FRET) intramolecular, favoreciendo así un proceso de SF, en el que se generan rendimientos cuánticos de triplete próximos a la unidad.

⁸³ Lavarda, G.; Zirzmeier, J.; Gruber, M.; Rami, P. R.; Tykwinski, R. R.; Torres, T.; Guldi, D. M. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, 1.

2.2 Objetivos

El objetivo de este capítulo es utilizar porfirazinas con altos coeficientes de absorción lumínica y con parámetros fotofísicos adecuados, para la transferencia de energía como antena luminosa a un dímero de pentaceno conocido (que presenta SF), en un sistema híbrido porfirazina-dipentaceno (Pz-Pn₂) que evidencie tres aspectos fundamentales:

En primer lugar, una complementariedad entre la absorción de la banda Q de las Pzs y la absorción del Pn₂, para obtener mayor recolección de luz de un amplio rango del espectro visible solar. Una superposición espectral óptima entre la fluorescencia de las Pzs y la absorción del Pn₂ para mejorar la eficiencia y la tasa de energía intramolecular transferida mediante mecanismos de FRET (transferencia de energía de resonancia de Förster, *Förster resonance energy transfer*) por la excitación de Pz y, finalmente, ausencia de ET intramolecular para permitir modular la realización de los procesos de SF y generar rendimientos cuánticos intramoleculares alrededor de 200%.

Como objetivos concretos cabe destacar:

1. Preparación de dos porfirazinas de tipo **A₃B**, basadas en el compuesto **TT112**, conteniendo seis sustituyentes propilo en las unidades A, y un sustituyente ácido carboxílico y alcohol, respectivamente, en la unidad B (Figura 30).

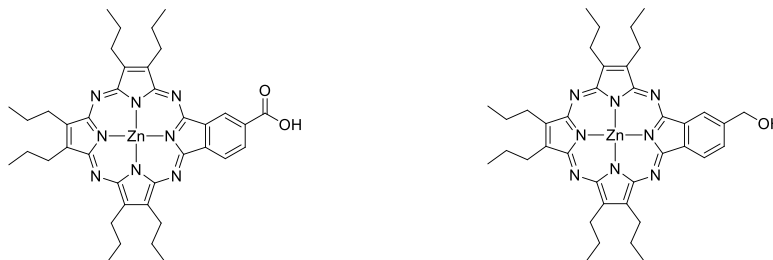


Figura 30. Derivados de Porphirazina

2. Preparación de dos tríadas Pz-Pcn₂ mediante reacciones de esterificación de las dos Pzs preparadas en el apartado anterior con derivados conocidos de pentaceno funcionalizados con grupos alcohol / ácido carboxílico (Figura 31).

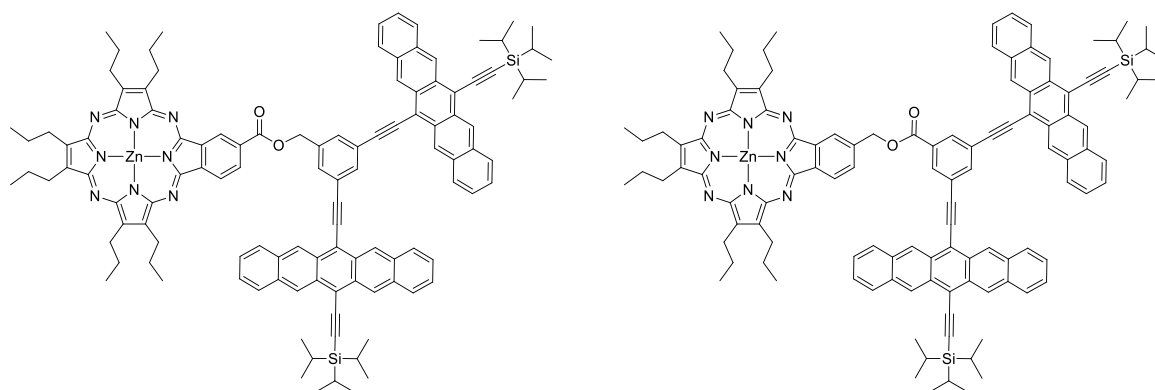


Figura 31. Tríadas Pz-Pcn₂

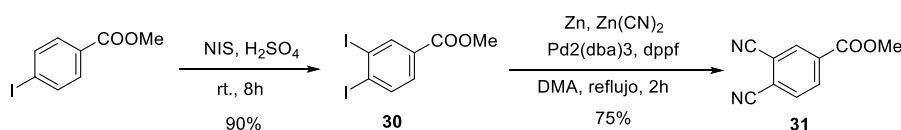
3. Estudio fotofísico de los sistemas preparados, para evaluar los procesos de fisión de singlete, mediante el análisis de los sistemas híbridos (Pz-Pn₂) y sus especies puras (Pz y Pn₂) por absorción y emisión de estado estacionario y, espectroscopía de absorción transitoria.

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Síntesis de porfirazinas asimétricas de tipo A₃B para su aplicación en “Singlet Fission”

2.3.1.1 Síntesis de precursores

Las porfirazinas **A₃B** que se utilizaron para la preparación de las triadas Pz-Pnc₂, fueron preparadas a partir del éster de porfirazina precursor de **TT112**,⁸⁴ el cual se preparó siguiendo, la ruta descrita. Para ello se hizo necesaria la preparación del derivado de ftalonitrilo **31**. La síntesis del 3,4-dicianobenzoato de metilo (**31**), se llevó a cabo en dos etapas como se describe en el **Esquema 26**.⁸⁴ La primera es una reacción de yodación de 4-iodobenzoato de metilo con N-iodosuccinimida para obtener 3,4-diiodobenzoato de metilo (**30**). La segunda, es una cianación con Zn(CN)₂ en presencia de Pd₂(dba)₃, dppf y Zn en polvo.

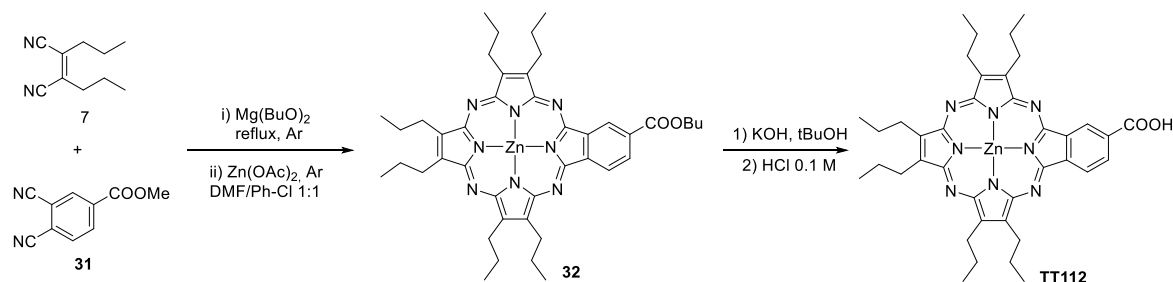


Esquema 26. Síntesis del ftalonitrilo **31**

2.3.1.2 Síntesis de TT112

La Pz éster **32** y **TT112** se prepararon siguiendo la metodología descrita, modificando el disolvente utilizado en la macrociclación (se usó butanol y no propanol). En estas condiciones se genera por transesterificación el éster butílico de la porfirazina (**32**). La etapa de metalación se realizó directamente sobre la mezcla de Pzs obtenidas en la macrociclación. (Esquema 27). La Pz **TT112** se obtuvo tras hidrólisis básica de **32**, siguiendo el procedimiento descrito⁴⁸.

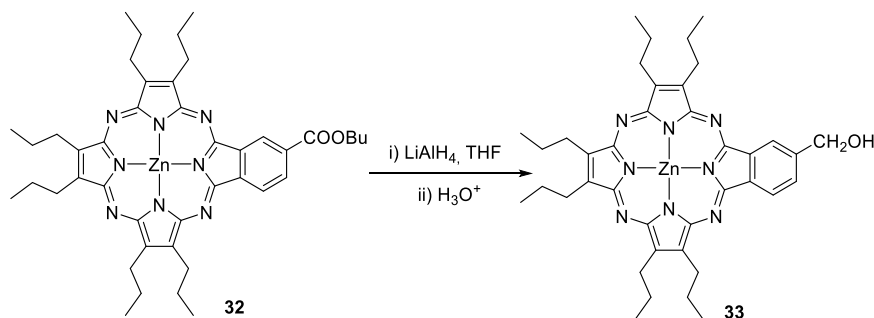
⁸⁴ Pozzi, G.; Quici, S.; Raffo, M. C.; Bignozzi, C. A.; Caramori, S.; Orlandi, M. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (9), 3777.



Esquema 27. Obtención de Pz **32** y **TT112**.

2.3.1.3 Síntesis de Pz **33**

Pz **33** se preparó por reducción de **32** con LiAlH_4 en THF (Esquema 28). En la Figura 32, el espectro ^1H -RMN muestra las señales correspondientes a los tres protones del anillo bencénico fusionado al macrociclo a δ 9.38 (s, 1H), 9.32 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H) y δ 8.15 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H). A 5.17 ppm se observa un doblete que integra para dos protones correspondientes al grupo metileno y acoplado con la señal triplete a 4.72 ppm que corresponde al grupo hidroxilo. Las señales alifáticas de los protones de los propilos periféricos aparecen a δ 3.98 (m, 12H), 2.41 (m, 12H), 1.40 – 1.27 (m, 18H). En el espectro IR se observa la banda característica de tensión O-H alrededor de 3337 cm^{-1} y hacia 1013 cm^{-1} la de tensión C-O acorde para alcoholes primarios. Por espectrometría de masas se pudo observar el ion molecular $[\text{M}]^+$ a $m/z = 708-714$ y la masa exacta hallada por espectrometría de masas de alta resolución fue de 708.3230 (Figura 33).



Esquema 28. Síntesis de Pz **33**

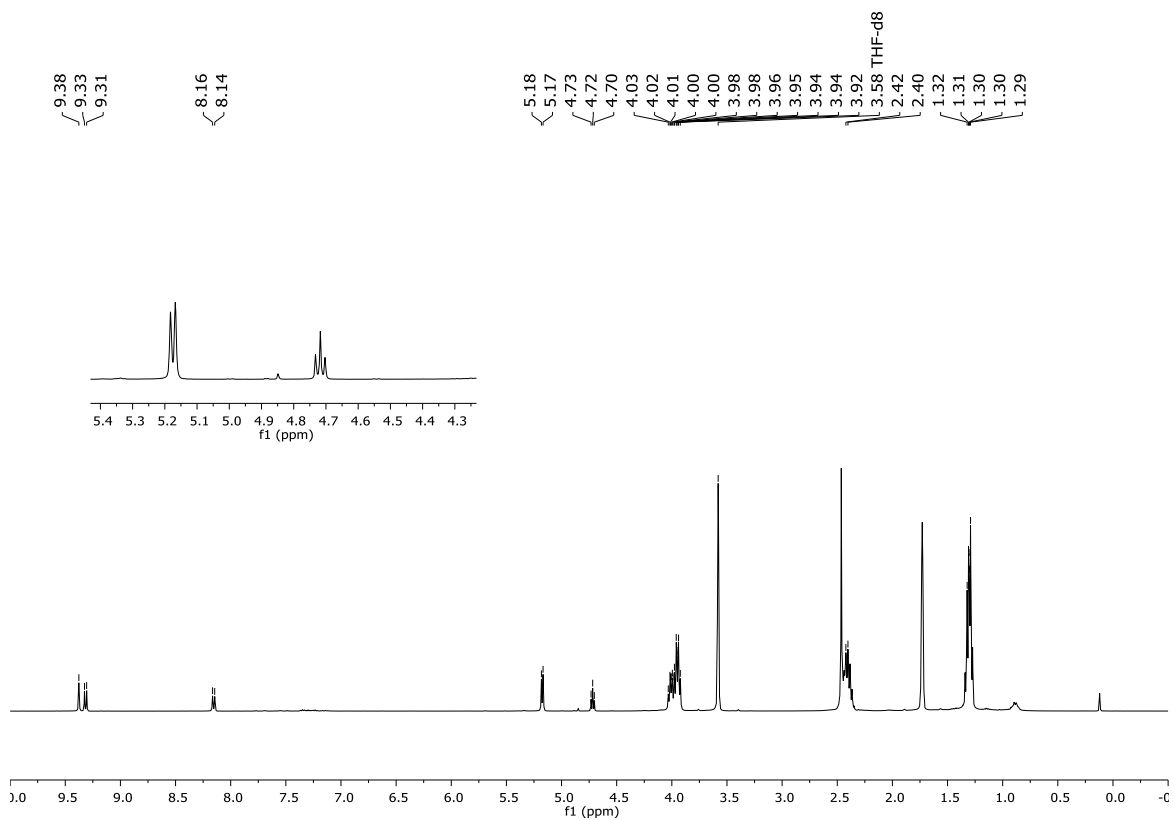


Figura 32. Espectro ^1H -RMN (300 MHz, THF-d_8) de **33**. Incluye expansión de la región entre 4.3 y 5.4 ppm.

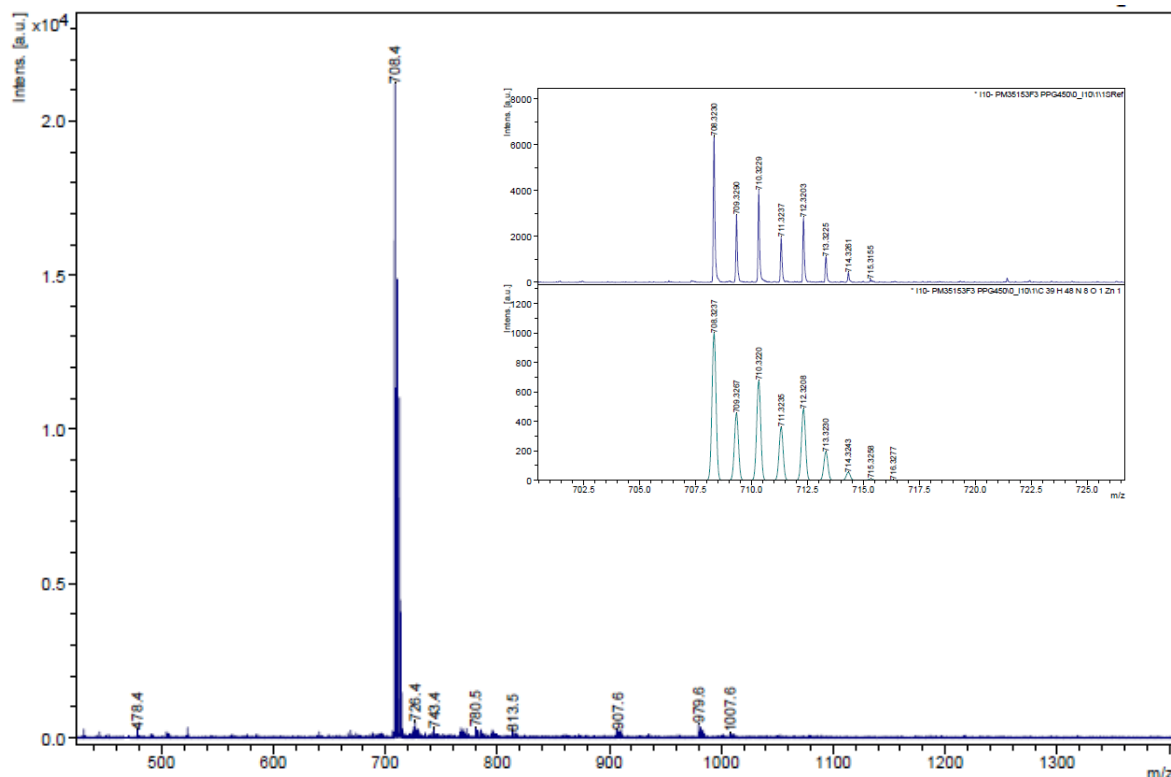


Figura 33. Espectro de masas de **33**. Insertado: masa exacta.

2.3.2 Síntesis de los derivados Pz **34**, **35** y las triadas Pz-Pnc₂ **36** y **37**.

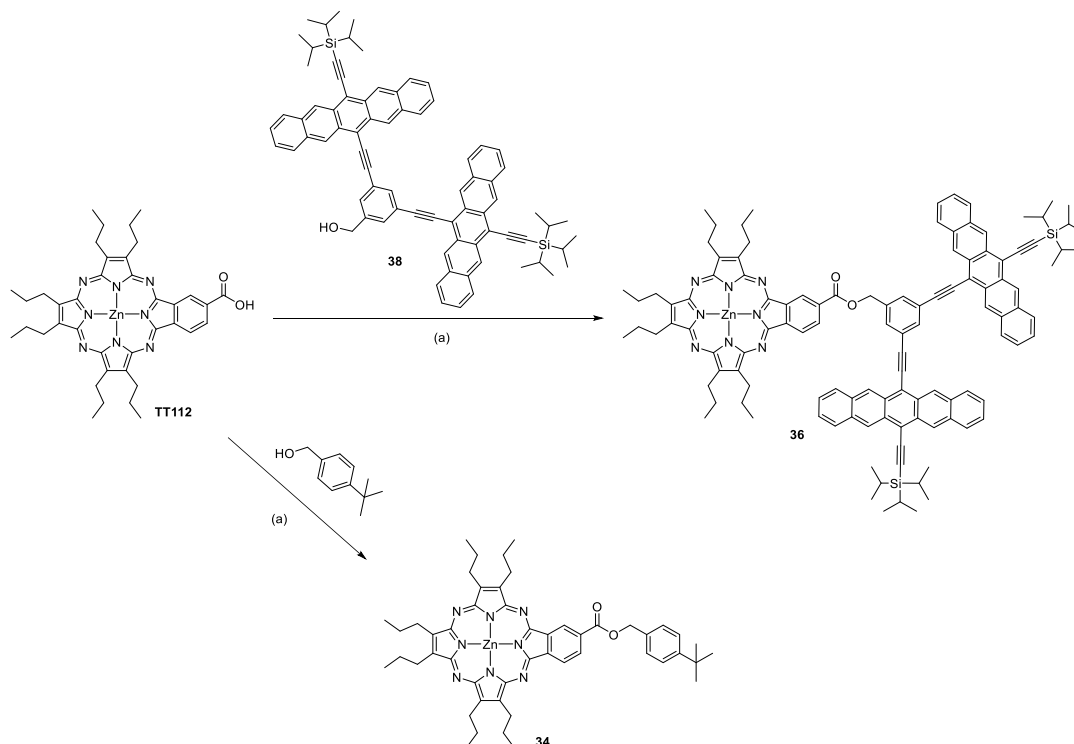
Se prepararon las porfirazinas referencia **34** y **35** para realizar estudios fotofísicos comparativos con las tríadas finales. Tanto estas Pzs como como las triadas **36** y **37**; se prepararon mediante una reacción de esterificación a partir de **TT112** y **33**, utilizando EDC, DMAP y una mezcla de THF/DMF (1:1) como disolvente, debido a la baja solubilidad de los compuestos en los disolventes que se utilizan generalmente para este tipo de reacción, tales como diclorometano y DMF (Esquema 29 y Esquema 30).

La reacción se siguió por cromatografía de capa fina durante 72 horas sin llegar a consumirse todo el material de partida, además de observarse la formación de algún subproducto.

La purificación de los derivados **34** y **35** se llevó a cabo por cromatografía en columna en gel de sílice utilizando heptano/AcOEt (98:2) y tolueno/THF (98:2) como eluyente. **36** y **37** se purificaron por cromatografía de exclusión por tamaño utilizando THF como eluyente, seguida de cromatografía en gel de sílice (tolueno/THF, 100:1). En este último caso, el rendimiento fue mucho menor que para los derivados Pz **34** y **35**, debido posiblemente a

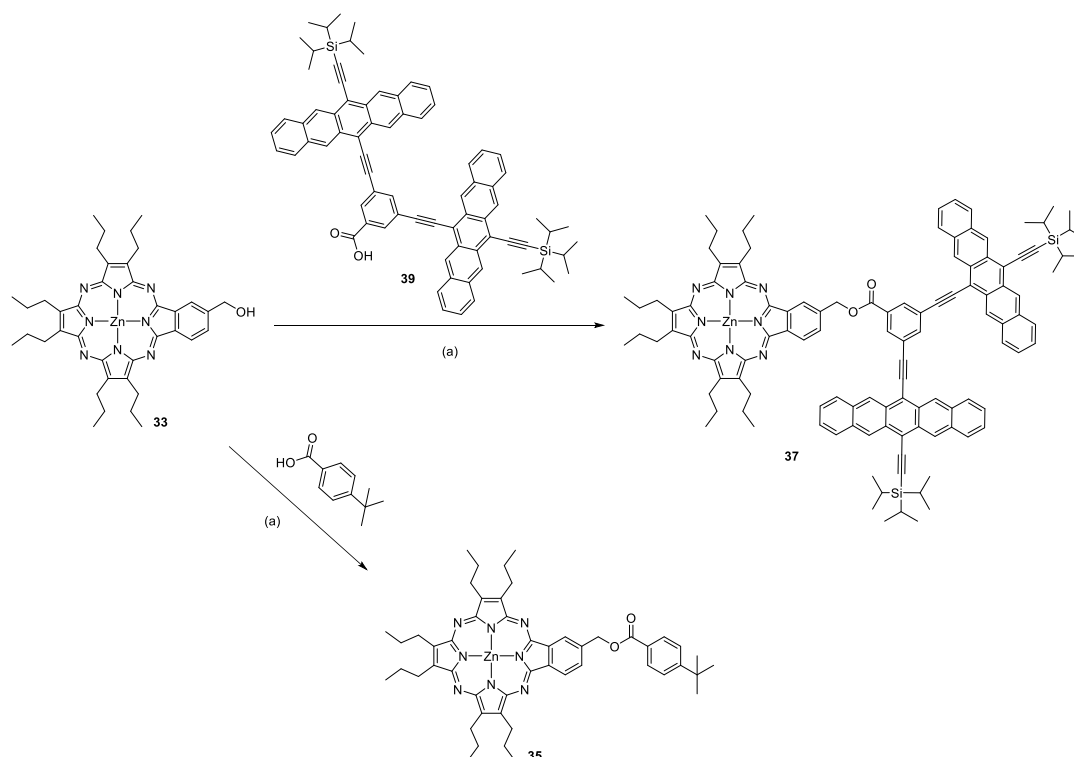
problemas de impedimento estérico generados por el dímero de pentaceno en la reacción.

La triada **36** y el derivado **34**, se prepararon a partir de la Pz **32**, la cual reacciona con el grupo alcohol del dipentaceno **38** para dar **36**, con un rendimiento del 20%, o con el alcohol 4-*terc*-butilbencílico originando **34** con 50% de rendimiento (Esquema 29).



Esquema 29. Síntesis de **36** y **34** a partir de **TT112**. (a) i) DMAP, THF/DMF (1:1); ii) EDC.

La triada **37** y el derivado **35**, se prepararon a partir de **33**, la cual reacciona con el grupo ácido del dipentaceno **39** para dar **37** con un rendimiento del 15%, o con ácido 4-*terc*-butilbenzoico, produciendo **35**, con un rendimiento del 50% (Esquema 30).



Esquema 30. Síntesis de **37** y **35** a partir de Pz **33**. (a) i) DMAP, THF/DMF (1:1); ii) EDC.

2.3.2.1 Caracterización de las porfirazinas **34** y **35**

La porfirazina **34** es isómero (de posición) de **35**, al igual que lo son las tríadas **36** y **37** entre ellas. En los espectros de ^1H -RMN que se muestran en la Figura 34, se pueden observar para los dos compuestos, las señales alifáticas correspondientes a los propilos del macrociclo a desplazamientos similares, alrededor de 4.05 – 3.86 (m, 12H), 2.46 – 2.29 (m, 12H) y 1.33 – 1.25 (m, 18H) ppm. Así mismo, las señales de los metilos del grupo *t*-butilo aparecen a 1.38 ppm para **34** y a 1.36 ppm para **35**. Los metilenos bencílicos se observan a 5.60 ppm para **34** y a 5.95 ppm para **35**.

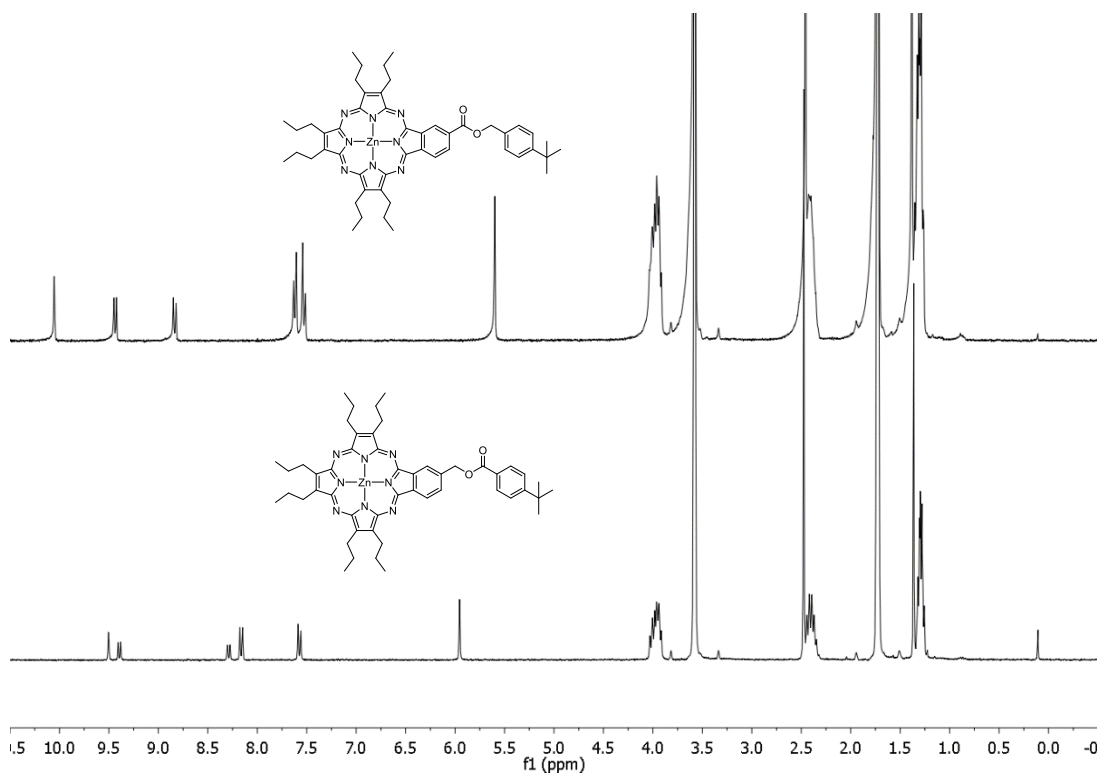


Figura 34. Espectro ¹H-RMN de las porfirazinas **34** (arriba) y **35** (abajo) en THF-*d*₈.

Las señales aromáticas correspondientes al macrociclo **34** aparecen a 10.05, 9.44 y 8.83 ppm y para **35** aparecen a δ 9.50, 9.39 y 8.29 ppm. Las señales del anillo bencílico unido en posición *para* a la Pz se observan entre 7.69-7.49 ppm para Pz **34**, y como dos dobletes bien definidos a 8.29 y 8.16 ppm para **35**. Por espectrometría de masas, se observa el ion molecular $[M]^+$ para los dos compuestos a $m/z = 868 - 875$. En la Figura 35 y Figura 36 se muestran los espectros de masas y de alta resolución para los dos compuestos.

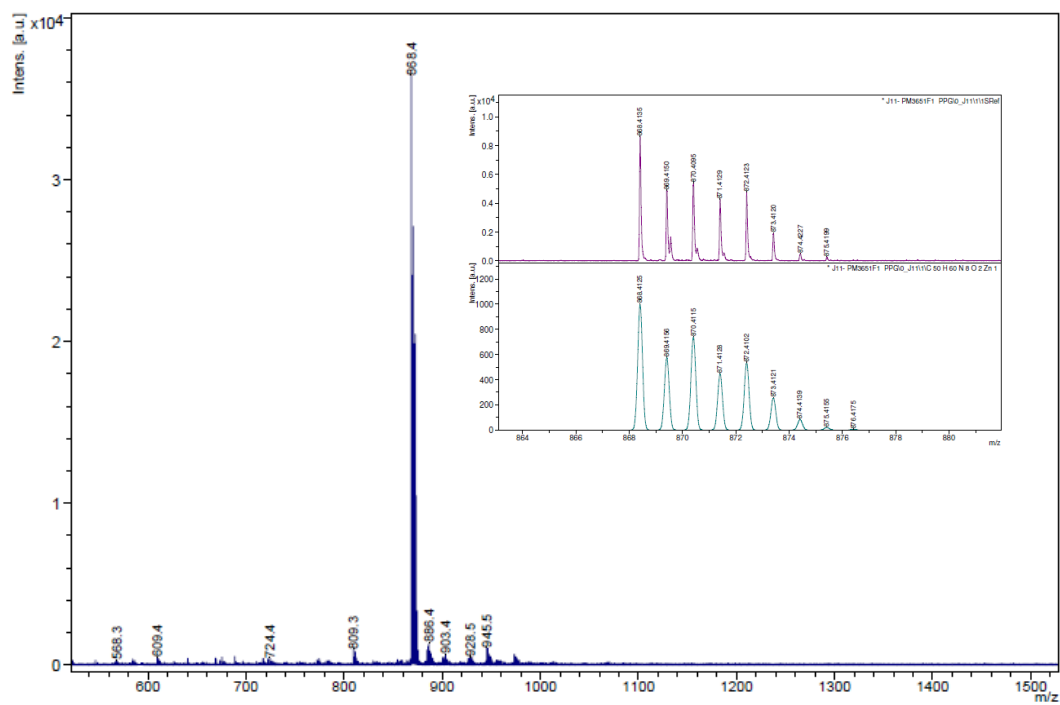


Figura 35. Espectro de masas (MALDI-TOF) y de alta resolución de **34**.

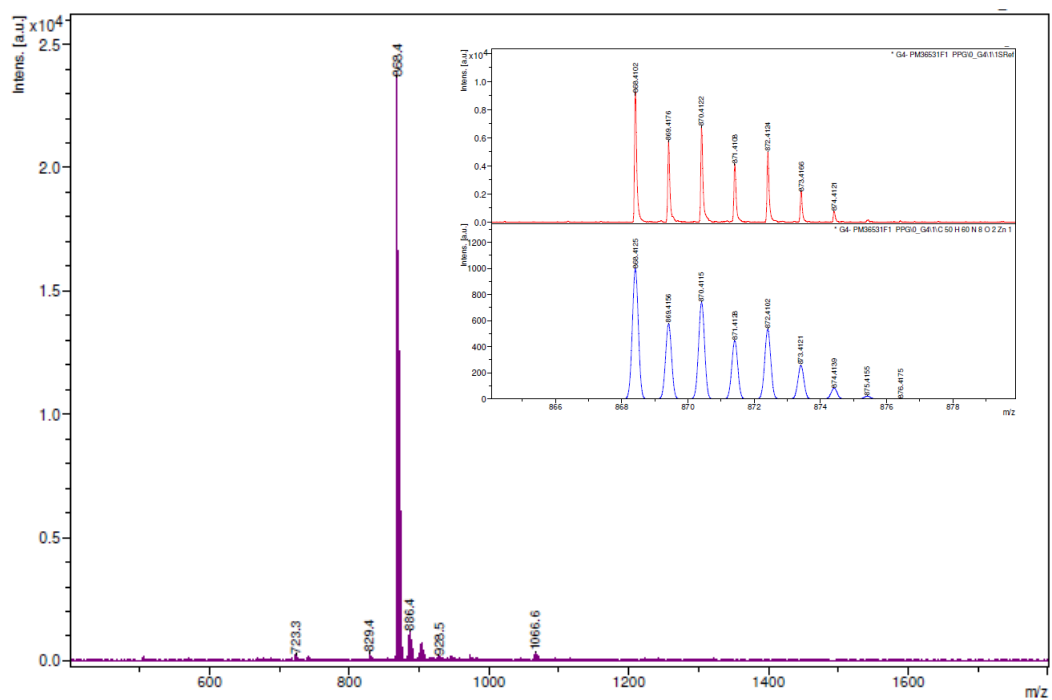


Figura 36. Espectro de masas (MALDI-TOF) y de alta resolución de **35**.

2.3.2.2 Caracterización de las tríadas **36** y **37**.

La caracterización de estos compuestos se realizó utilizando las diferentes técnicas espectroscópicas (^1H -RMN, ^{13}C -RMN, UV-Vis) y espectrometría de masas MALDI-TOF y HR MALDI-TOF.

En la Figura 37 se muestran los espectros ^1H -RMN de las dos tríadas **36** y **37**, realizados en $\text{THF-}d_8$. En **36**; los protones del anillo bencénico fusionado a la porfirazina se observan a 10.26 (s, 1H), 9.59 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H) y 9.08 (dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 1H) ppm, mientras que en el isómero **37** aparecen a 9.65 (s, 1H), 9.53 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H) y 8.51 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H) ppm. La señal correspondiente al metileno bencílico se diferencia claramente en los dos isómeros, apareciendo a 5.98 ppm para **36**, y a campo más bajo, a 6.18 ppm para **37**.

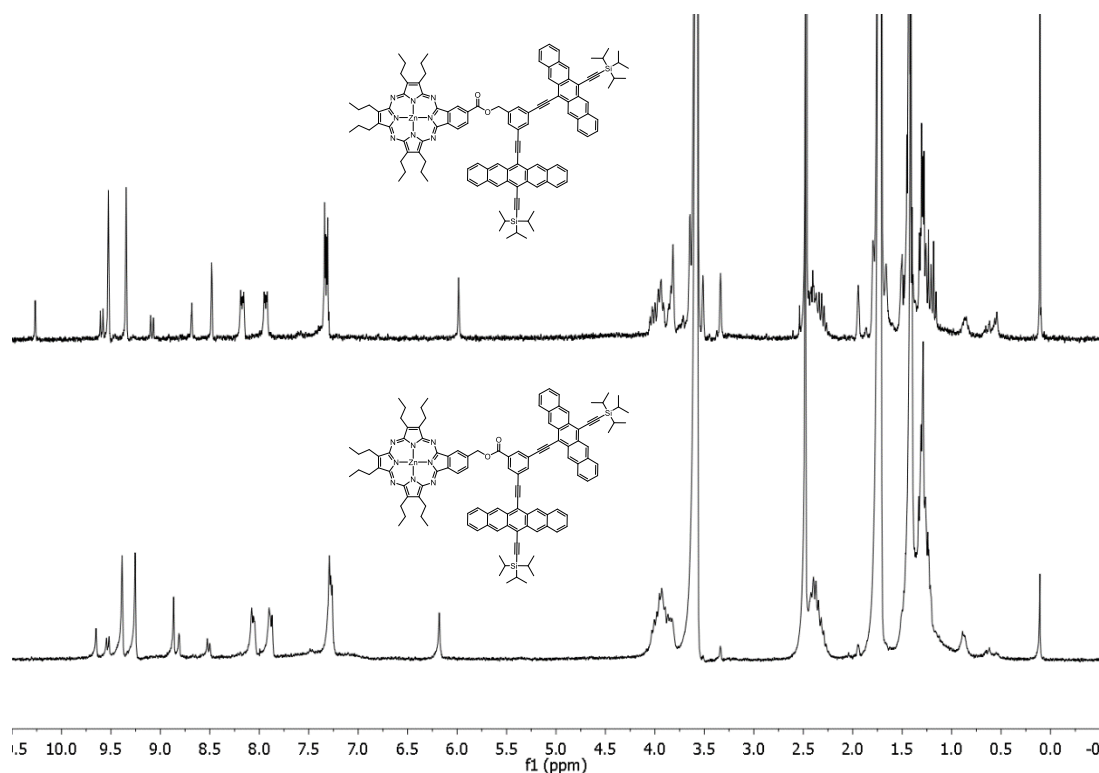


Figura 37. Espectro ^1H -RMN de **36** (arriba) y **37** (abajo).

En ambos casos, las señales de los protones correspondientes a los metilenos de los grupos propilo del macrociclo aparecen alrededor de 3.97-3.82 y 2.47-2.23 ppm; las señales de los metilos de los grupos isopropilo del pentaceno a δ 1.43 (s, 36 H) y los protones $-\text{CH}$ se observan junto con los metilos del macrociclo entre 1.33-1.13 ppm (m, 24H). Por espectrometría de masas se observa el ion molecular $[\text{M}]^+$ a $m/z = 1772$ -1781

para **36** y **37**. La masa exacta hallada por HR MALDI-TOF para **36** fue de 1772.8038 (Figura 38) y para **37** fue 1772.8027 (Figura 39).

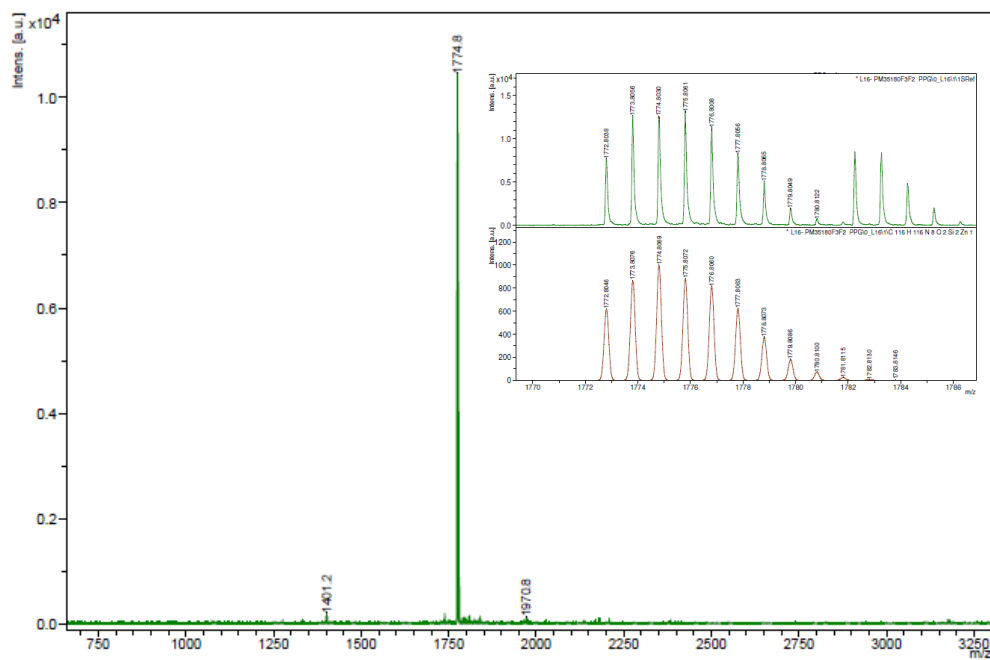


Figura 38. Espectro de masas de **36**. Insertado: masa exacta.

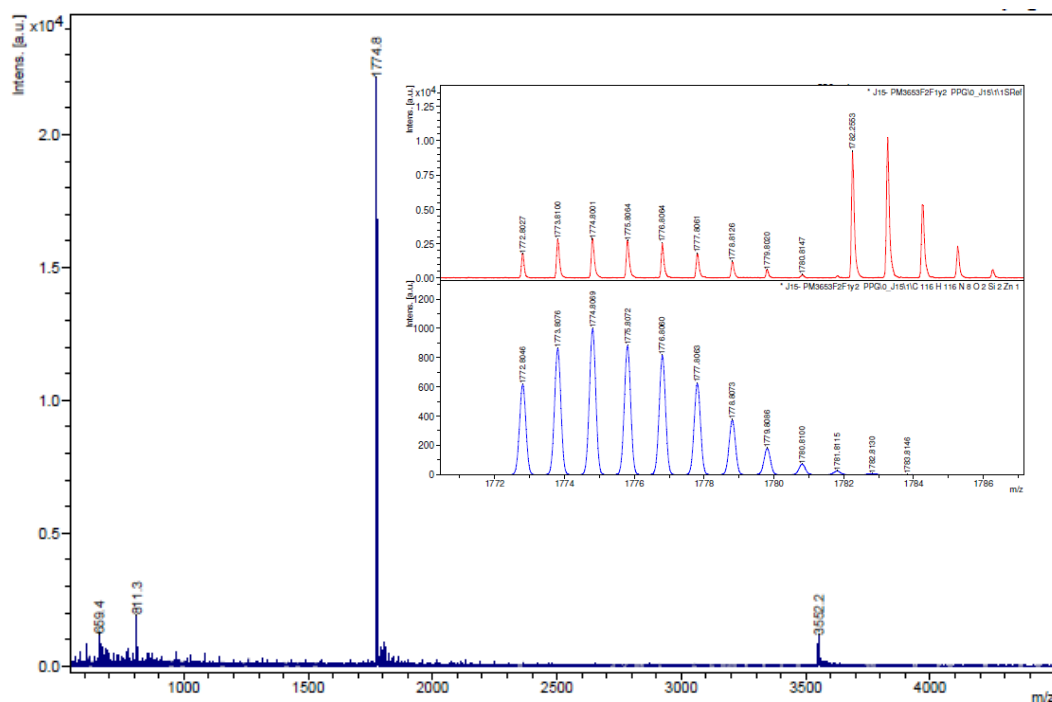


Figura 39. Espectro de masas de **37**. Insertado: masa exacta.

2.3.3 Espectroscopia de absorción y emisión de estado estacionario.

Para estudiar las interacciones en el estado fundamental y en el estado excitado entre las porfirazinas y los dímeros de pentaceno se han empleado espectroscopías de absorción y emisión de estado estacionario. Estos estudios se realizaron utilizando dos disolventes de diferente polaridad, como son el tolueno y el benzonitrilo.

En los espectros de absorción de las dos porfirazinas de referencia (**34** y **35**) en tolueno se detecta una banda *Soret* a 348.5 nm y una banda *Q* a 617 y 607 nm, respectivamente (Figura 40a y b). La variación de la polaridad del disolvente de tolueno a benzonitrilo no lleva a cambios muy importantes en los espectros de absorción de **34** y **35**, con máximos de absorción de la banda *B* en tolueno a 348 y 350 nm y máximos de la banda *Q* en tolueno a 621 nm y 615 nm, respectivamente (Figura 40c y d). Con respecto a los dímeros de pentaceno **38** y **39**, se observa una componente de la absorción a bajas longitudes de onda en la región 300-500 nm y otra componente a altas longitudes de onda en la región de 500-750 nm, tanto en tolueno como en benzonitrilo (Figura 40).

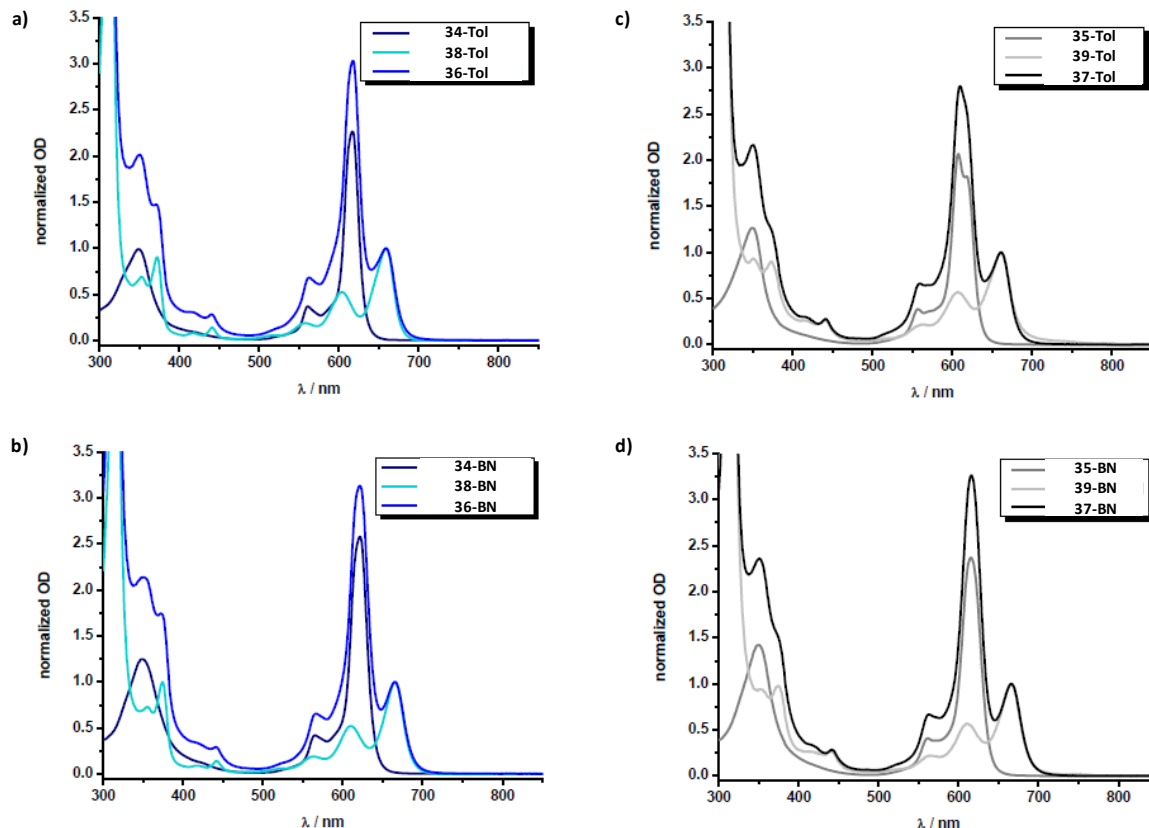


Figura 40. a) Espectros de absorción de **34**, **36** y **38** en tolueno y b) en benzonitrilo. c) Espectros de absorción de **35**, **37** y **39** en tolueno y d) en benzonitrilo. Ver detalles en la leyenda de las figuras.

Los espectros de absorción de las triadas **36** y **37** representan una superposición lineal de los componentes individuales Pz y Pnc, tanto en tolueno como en benzonitrilo, indicando interacciones electrónicas mínimas entre la porfirazina y el pentaceno en el estado fundamental. En concreto, la banda Q se caracteriza por un máximo de absorción a 617.5 y 609.5 nm, respectivamente, para los compuestos **36** y **37** en tolueno (Figura 41a y b). En benzonitrilo, los máximos de absorbancia de la banda Q de las triadas **36** y **37** se detectan respectivamente a 621.5 nm y 616 nm (Figura 41c y d). Por otro lado, la absorción del dímero de pentaceno en las triadas **36** y **37** se caracteriza por un máximo a 659 nm y 661 nm, respectivamente, en tolueno (Figura 41a y b), y a 665.5 y 666 nm, respectivamente, en benzonitrilo (Figura 41c y d). En la Tabla 6 se proporciona un resumen de los máximos de absorbancia más relevantes de los compuestos y su asignación a los dos componentes Pz y Pnc, en tolueno y en benzonitrilo.

Tabla 6. Máximos de absorbancia de las porfirazinas **34** y **35**, los dímeros de pentaceno **38** y **39**, y las triadas **36** y **37** en tolueno y en benzonitrilo.

Compuesto	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)			
	Tolueno		Benzonitrilo	
	Porfirazina	Pentaceno	Porfirazina	Pentaceno
Pnc 39	-	660	-	665.5
Pnc 38	-	659	-	665
Pz 34	617	-	621	-
Pz 35	607	-	615.5	-
Pz-Pnc₂ 36	617.5	659	621.5	665.5
Pz-Pnc₂ 37	609.5	661	616	666

Para estudiar las interacciones en el estado excitado entre los dos componentes (porfirazina y dímero de pentaceno) de las triadas **36** y **37**, se llevaron a cabo medidas de emisión de fluorescencia. La excitación de la banda Q de las porfirazinas de referencia en tolueno ($\lambda_{\text{ex}} = 560$ nm) conduce a una intensa fluorescencia que se caracteriza por un máximo a 624 nm para **34** y a 626 nm para **35**, con rendimientos cuánticos de fluorescencia de 0.26 y 0.21, respectivamente (Figura 41a y b). Los tiempos de vida de la fluorescencia en tolueno son de 2.89 ns (**34**) y 2.52 ns (**35**). En la Figura 41a-d es posible observar que ninguna de las características de fluorescencia mencionadas anteriormente cambia de forma apreciable cuando se varía la polaridad del disolvente de tolueno a benzonitrilo.

La excitación de la banda Q de **34** y **35** en benzonitrilo ($\lambda_{\text{ex}} = 560$ nm) conduce a una fluorescencia caracterizada por un máximo a 626.5 nm y rendimientos cuánticos de fluorescencia de 0.25 para **34** y 0.19 para **35**. Mientras que el tiempo de vida de la fluorescencia en benzonitrilo de **34** fue de 2.88 ns, para **35** fue de 2.51 ns.

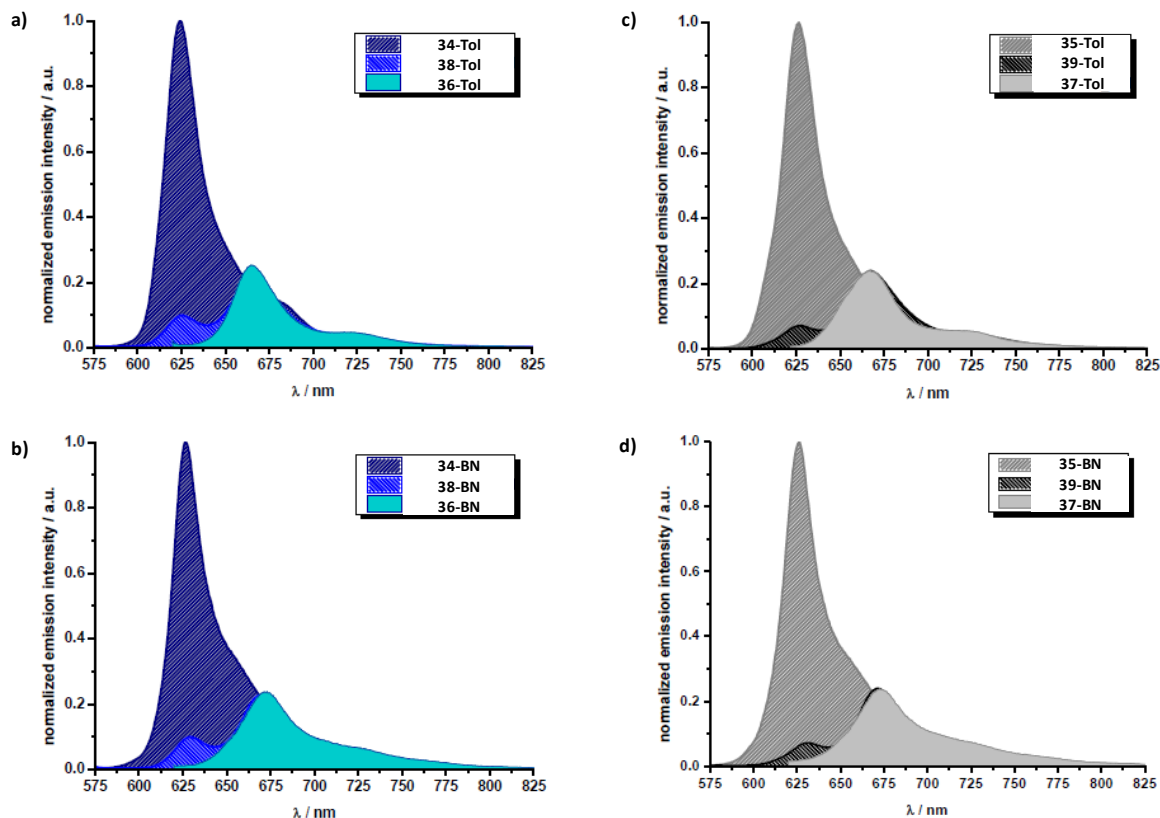


Figura 41. a) Espectros de fluorescencia de **34** ($\lambda_{\text{ex}} = 560$ nm), pentaceno **38** ($\lambda_{\text{ex}} = 610$ nm) y **36** ($\lambda_{\text{ex}} = 560$ nm) en tolueno y b) en benzonitrilo. c) Espectros de fluorescencia de Pz **35** ($\lambda_{\text{ex}} = 560$ nm), pentaceno **39** ($\lambda_{\text{ex}} = 610$ nm) y **37** ($\lambda_{\text{ex}} = 560$ nm) en tolueno y d) en benzonitrilo. Ver detalles en la leyenda de las figuras.

Con respecto a los dímeros de pentaceno **39** y **38**, la excitación en las absorciones de menor energía ($\lambda_{\text{ex}} = 610$ nm) en tolueno lleva a una fluorescencia que se caracteriza por un máximo a 666.5 nm y 664.85 nm, respectivamente y un rendimiento cuántico de fluorescencia bastante bajo, de aproximadamente 0.02 y 0.01 (Figura 41a y b), respectivamente. En benzonitrilo, la excitación de **39** y **38** a $\lambda = 610$ nm, conduce a una fluorescencia caracterizada por un máximo a 672.5 nm y 673 nm, respectivamente, y rendimientos cuánticos de fluorescencia de 0.02 (**39**) y 0.01 (**38**) (Figura 41c y d), respectivamente. Los tiempos de vida de la fluorescencia en benzonitrilo son inferiores a 200 ps (**39**) e inferiores a 100 ps (**38**), tanto en tolueno como en benzonitrilo.

Por otro lado, la excitación de las triadas **37** y **36** en la región de la banda Q de la porfirazina ($\lambda_{\text{ex}} = 560$ nm) conduce a cambios drásticos en la fluorescencia, como se ilustra en las Figura 41a-d. La fluorescencia centrada en la porfirazina, que es claramente observable en los compuestos de referencia **34** y **35**, se “quenchea” casi cuantitativamente, con rendimientos cuánticos inferiores a 0.01 para **36** y **37**, tanto en tolueno como en benzonitrilo. En cambio, para **37** y **36** se observa, tras excitación a 560

nm, una banda de fluorescencia que se caracteriza por máximos a 666 nm y 667.5 nm en tolueno, y 672.5 nm y 673.5 nm, en benzonitrilo, respectivamente. Esto coincide perfectamente con lo observado para las referencias de pentaceno **38** y **39**. Además, los tiempos de vida de la fluorescencia de las componentes centradas en las porfirazinas son inferiores a 200 ps. Teniendo en cuenta estas consideraciones, es posible afirmar que en las triadas **36** y **37**, tiene lugar una transferencia de energía que canaliza la energía desde el estado excitado singlete de la porfirazina, hasta el dímero de pentaceno. En las Tablas 7 y 8 se proporciona un resumen de las características de fluorescencia más relevantes de los compuestos en tolueno y benzonitrilo.

Tabla 7. Máximos de emisión, rendimientos cuánticos de fluorescencia y tiempos de vida de la fluorescencia de las porfirazinas **34** y **35**, pentacenos **38** y **39**, y las triadas **36** y **37** en tolueno.

Compuesto	λ_{em} (nm)		Φ_F	τ_F
	Porfirazina	Pentaceno	Porfirazina ^[a]	Porfirazina ^[a]
Pnc 39	-	666.5	0.02 ^[b]	<200 ps ^[b,c]
Pnc 38	-	664.5	0.01 ^[b]	<100 ps ^[b,c]
Pz 34	624	-	0.26	2.89 ns
Pz 35	626.5	-	0.21	2.52 ns
Pz-Pnc₂ 36	625.5	666	<0.01	<200 ps ^[c]
Pz-Pnc₂ 37	628	667.5	<0.01	<100 ps ^[c]

[a] los valores se refieren a la fluorescencia centrada en la Pz, mientras no se indique de otra manera.

[b] los valores se refieren a la fluorescencia centrada en pentaceno.

[c] el tiempo de vida es inferior al límite de resolución del setup utilizado para el TCSPC.

Tabla 8. Máximos de emisión, rendimientos cuánticos de fluorescencia y tiempos de vida de la fluorescencia de la porfirazinas **34** y **35**, pentacenos **38** y **39**, y las triadas **36** y **37** en benzonitrilo.

Compuesto	λ_{em} (nm)		Φ_F	τ_F
	Porfirazina	Pentaceno	[a]	[a]
			Porfirazina	Porfirazina
Pnc 39	-	672.5	^[b] ~0.02	^[b,c] <200 ps
Pnc 38	-	673	^[b] ~0.01	^[b,c] <100 ps
Pz 34	626.5	-	0.25	2.88 ns
Pz 35	626.5	-	0.19	2.51 ns
Pz-Pnc₂ 36	629	672.5	<0.01	^[c] <200 ps
Pz-Pnc₂ 37	625.5	673.5	<0.01	^[c] <200 ps

[a] Los valores se refieren a la fluorescencia centrada en la Pz, mientras no se indique de otra manera.

[b] Los valores se refieren a la fluorescencia centrada en pentaceno.

[c] El tiempo de vida es inferior al límite de resolución del setup utilizado para el TCSPC.

2.3.4 Espectroscopia de absorción transitoria.

La fotoexcitación a 570 nm de las referencias **34** y **35**, permitió observar las características típicas del estado singlete $^1(S_1)$ excitado de la porfirazina tanto en los experimentos de fsTA (0-5250 ps) como en nsTA (0-400 μ s), en los dos disolventes utilizados sin cambios importantes debidos al disolvente o al tipo de experimento. En general, los estados singlete excitados de **34** y **35** experimentan un decaimiento monoexponencial, hacia el estado excitado triplete $^3(T_1)$ de la porfirazina.

En la Figura 42, se muestran los espectros de absorción visible de los estados transitorios en femtosegundo (Figura 42a y c) y nanosegundo (Figura 42b y d) de **34** en tolueno a temperatura ambiente. Los espectros de absorción diferencial obtenidos en experimentos fsTA (0-5250 ps) y nsTA (0-400 μ s) a 570 nm de **34**; así como la cinética (a las longitudes de onda especificadas en cada uno de los recuadros) de los estados excitados se muestran en la Figura 42a y b respectivamente. La evolución asociada a los espectros de absorción transitoria de **34** en fsTA y nsTA respectivamente se representa en la Figura 42c y d; en donde, el espectro negro representa el estado singlete $^1(S_1)$ formado inicialmente, mientras que el espectro naranja representa el estado triplete $^3(T_1)$; en los recuadros se representan las poblaciones relativas de cada uno.

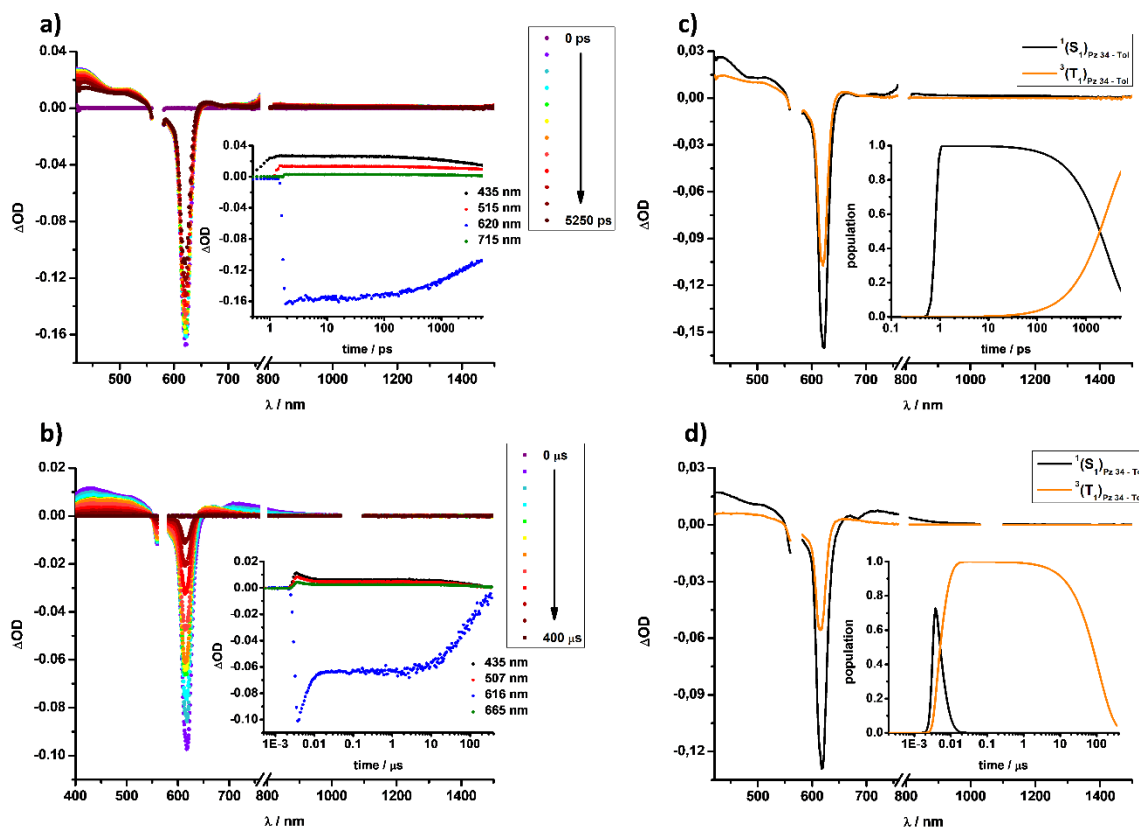


Figura 42. Espectros de absorción diferencial de **34** en tolueno, obtenidos en fsTA y nsTA (a y b, respectivamente) y cinéticas de decaimiento del estado excitado a diferentes longitudes de onda (recuadros). Evolución asociada a los espectros de absorción transitoria fsTA y nsTA (c y d, respectivamente) de $^1(S_1)$ y $^3(T_1)$, con sus respectivas poblaciones (recuadros).

De acuerdo con el análisis de espectral en fsTA y nsTA de **34**, la absorción del estado fundamental en tolueno está ligada a un “bleaching” del estado fundamental transitorio (GSB) a 618 nm (Figura 42a y b). El estado $^1(S_1)$ de **34** incluye máximos a 425, 505 (sh) y 707 nm con una amplia absorción del infrarrojo cercano (NIR) (Figura 42) y presenta un tiempo de vida de 2.78 ns. El estado $^3(T_1)$ resultante de la Pz presenta máximos a 436 nm junto con un hombro a 656 nm y un GSB a 615 nm. En el experimento nsTA, el estado triplete excitado se sustituye por el estado fundamental a una escala temporal más larga y la duración es de 112.94 μ s (Figura 42c y d).

Los espectros de absorción de los estados transitorios de **35** en tolueno por nsTA y fsTA a 570 nm a temperatura ambiente (Figura 43) mostraron comportamientos similares a los observados para **34**. Los espectros de absorción diferencial de **35** muestran un “bleaching” del estado fundamental (GSB) transitorio entre 602-624 nm. Los estudios de cinética y dinámica de los estados excitados singlete $^1(S_1)$ y triplete $^3(T_1)$ de **35** realizados a las longitudes de onda especificadas en los recuadros mostraron tiempos de vida de

2.23 ns y 128.01 μ s respectivamente (Figura 43a y b). En la Figura 43c y d, se ilustra la evolución asociada a los espectros de absorción transitoria (nsTA y fsTA, respectivamente) del estado $^1(S_1)$ formado inicialmente (espectro negro), el cual presenta máximos a 412, 503(sh), 671, 705 nm; y el estado $^3(T_1)$ (espectro naranja) con máximos a 429, 405(sh), 651 y GSB entre 603-625. Las poblaciones relativas de $^1(S_1)$ y $^3(T_1)$ están representadas en los recuadros.

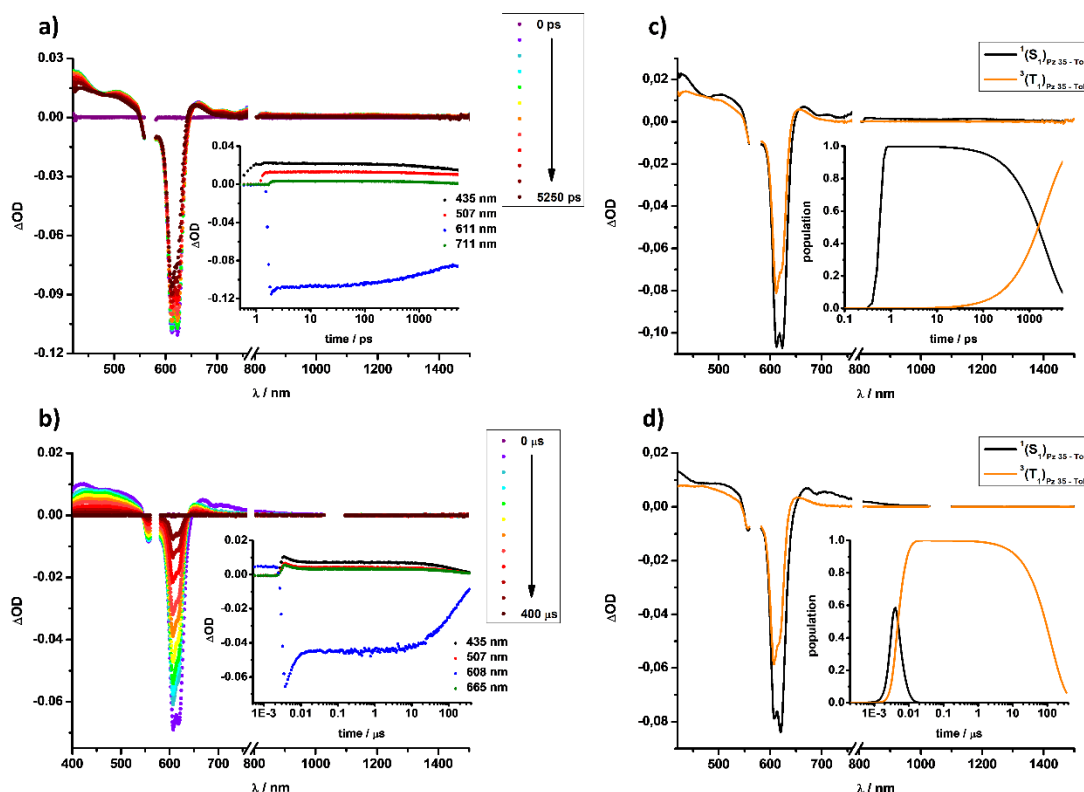


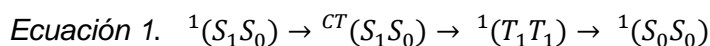
Figura 43. Espectros de absorción diferencial de **35** en tolueno, obtenidos en fsTA y nsTA (a y b, respectivamente) y cinéticas de decaimiento del estado excitado a diferentes longitudes de onda (recuadros). Evolución asociada a los espectros de absorción transitoria fsTA y nsTA (c y d, respectivamente) de $^1(S_1)$ y $^3(T_1)$, con sus respectivas poblaciones (recuadros).

Los espectros de absorción transitoria en femtosegundo (fsTA) de **38** y **39** en tolueno se muestran en la Figura 44. Tanto **38** como **39** tras la fotoexcitación a 633 nm presentan una evolución inmediata al estado excitado singlete $^1(S_1S_0)$ caracterizado por un “bleaching” (GSB) entre 540-755 nm, como se puede observar en los espectros de absorción diferencial (Figura 44a y b, respectivamente).

Los estudios de cinética y dinámica del estado singlete excitado $^1(S_1S_0)$ formado inicialmente en **38** y **39** a las longitudes de onda especificadas en los recuadros (Figura

44a y b), mostraron tiempos de vida de 16.03 ps y 7.86 ps respectivamente. La evolución asociada a los espectros de absorción transitoria del estado $^1(S_1S_0)$ representado por los espectros rojos de las Figura 44c y d, presentan máximos característicos a 450, 510, 577 nm en la región del visible y a 1379 nm en el NIR para **38**; y, para **39** a 450, 510, 580 nm en la región visible y a 1390 nm en el NIR. En ambos casos, el estado $^1(S_1S_0)$ evoluciona rápidamente al estado triplete excitado $^1(T_1T_1)$ (espectros verdes, Figura 44c y d), con máximos a 473 y 505 nm para **38** y a 470, 510 y 580 nm para **39** y los tiempos de vida hallados para $^1(T_1T_1)$ de **38** y **39**, fueron 2.51 ns y 3.25 ns, respectivamente.

Teniendo en cuenta que la transformación del estado singlete excitado al triplete es muy rápida y tiene lugar en una escala de tiempo de 200 ps, es posible postular que está ocurriendo SF hacia el estado triplete excitado.⁸⁵ Además, la intensificación del GSB confirma la formación de más de un estado triplete excitado por el dímero del pentaceno, es decir, un par correlacionado de estados triplete excitados $^1(T_1T_1)$. La Ecuación 1 resume el modelo utilizado para el ajuste global de los datos de absorción transitoria.



La aniquilación intramolecular triplete-triplete concluye la cascada de desactivación de **38** y **39**, repoblando el estado fundamental.

⁸⁵ Zirzmeier, J.; Lehnher, D.; Coto, P. B.; Chernick, E. T.; Casillas, R.; Basel, B. S.; Thoss, M.; Tykwinski, R. R.; Guldi, D. M. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2015**, 112 (17), 5325.

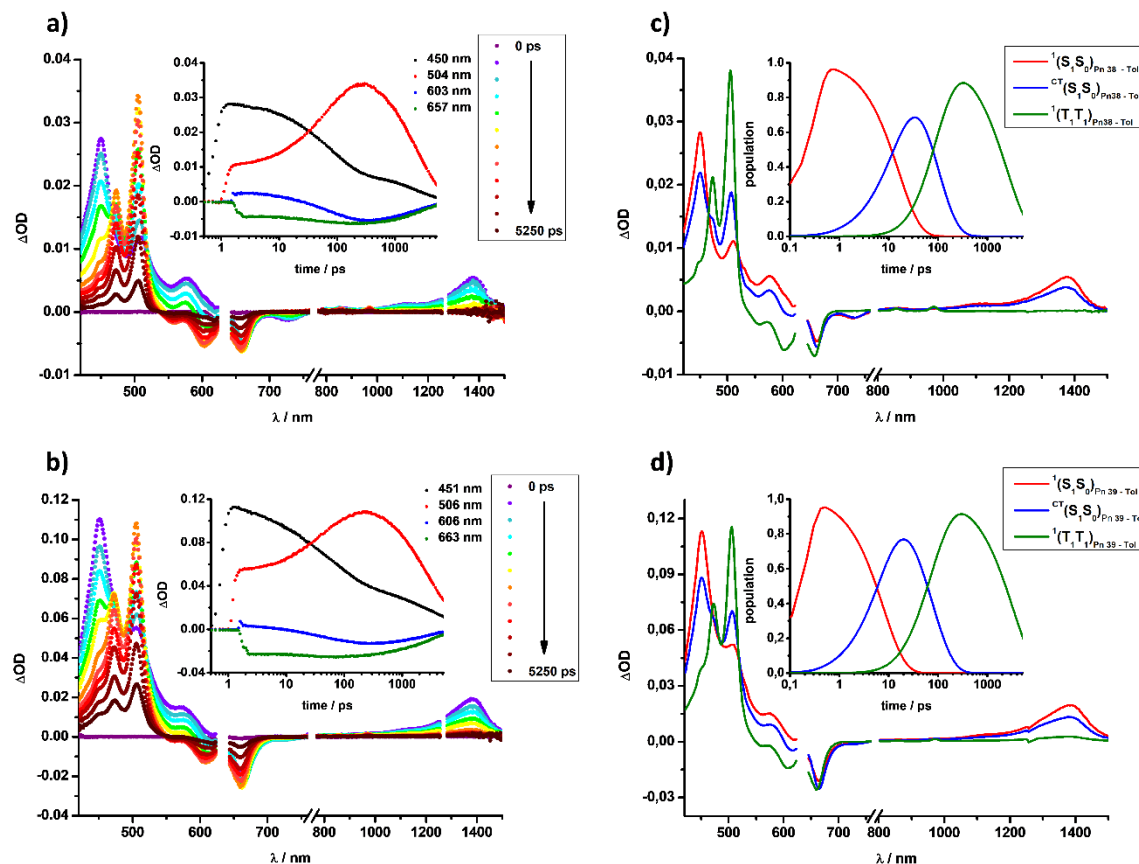


Figura 44. Espectros de absorción diferencial obtenidos en experimentos fsTA a 633 nm de **38** y **39** (a y b respectivamente) en tolueno a temperatura ambiente y cinéticas del estado excitado a diferentes longitudes de onda en los recuadros. Evolución asociada a los espectros de absorción transitoria de $^1(S_1S_0)$, $^{CT}(S_1S_0)$ y $^3(T_1)$ de **38** y **39** (c y d, respectivamente) y poblaciones relativas en los recuadros.

En los experimentos de absorción transitoria llevados a cabo con las triadas en femtosegundo (fsTA) de **36** y **37** en tolueno (Figura 45) se detectan inicialmente las características del estado excitado singlete de la porfirazina $^1(S_1)$. Para el caso de **37** el “bleaching” del estado fundamental se observa entre 550 y 650 nm, acompañado por los máximos característicos de $^1(S_1)$ de la porfirazina a 440, 520 y 670 nm (línea negra, Figura 45d).

Tanto en **36** como en **37**, el estado excitado $^1(S_1)$ de la porfirazina es rápidamente reemplazado por otra especie con las características típicas del estado $^1(S_1S_0)$ del dímero de pentaceno (línea roja en Figura 45c y d). Esto indica un proceso de transferencia de energía (FRET) que tiene lugar desde el estado excitado singlete de la porfirazina hacia el estado $^1(S_1S_0)$ del dímero de pentaceno. Posteriormente a la población de este estado excitado, la desactivación de $^1(S_1S_0)$ es idéntica a la observada para el dímero de

pentaceno; es decir, se observa la población de estado $^1(T_1T_1)$ (línea verde en Figura 45c y d) seguida por la aniquilación triplete a triplete que lleva a la formación del estado fundamental. En otras palabras, todos los procesos que siguen la población inducida por FRET del estado $^1(S_1S_0)$ del dímero de pentaceno no se ven afectados por la presencia de la porfirazina. En la Tabla 9 se resumen los datos cinéticos de las triadas y los compuestos de referencia, obtenidos a través de las medidas de absorción transitoria de femtosegundo (fsTA) y nanosegundo (nsTA) en tolueno.

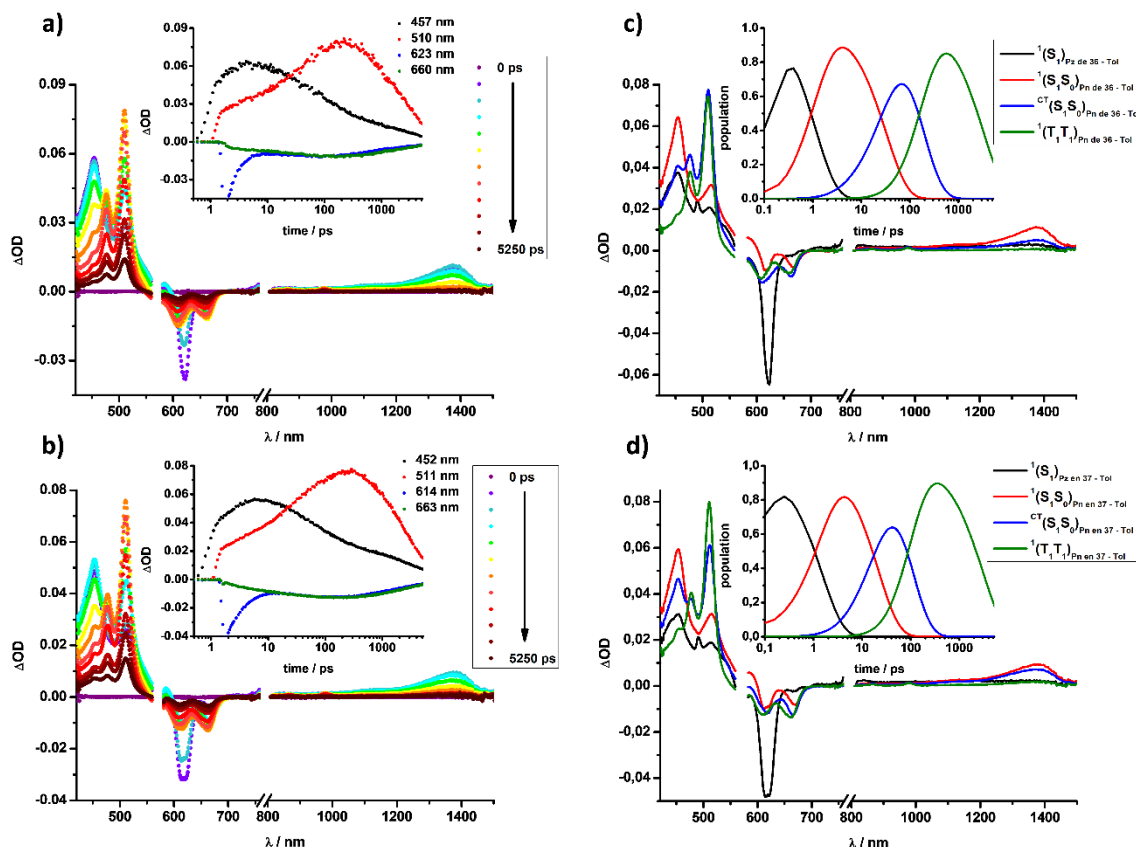


Figura 45. Espectros de absorción diferencial obtenidos en experimentos fsTA a 570 nm de **36** y **37** (a y b respectivamente) en tolueno a temperatura ambiente y cinéticas del estado excitado a diferentes longitudes de onda en los recuadros. Evolución asociada a los espectros de absorción transitoria de $^1(S_1S_0)$, $^3(T_1)$ y $^1(T_1T_1)$ de **36** y **37** (c y d, respectivamente) y poblaciones relativas en los recuadros.

Tabla 9. Datos cinéticos de las porfirazinas **34** y **35**, pentacenos **38** y **39**, y las triadas **36** y **37**, obtenidos a través de las medidas de absorción transitoria de femtosegundo (fsTA) y nanosegundo (nsTA) en tolueno.

Compuesto	fsTA					nsTA	
	$^1(S_1)_{Pz}$	$^1(S_1S_0)_{Pn}$	$^{CT}(S_1S_0)_{Pn}$	$^1(T_1T_1)_{Pz}$	TQY ^[a,b]	$^1(S_1)_{Pz}$	$^3(T_1)_{Pz}$
35	2.23 ns	-	-	-	-	2.53 ns	128.01 μ s
34	2.78 ns	-	-	-	-	2.83 ns	112.94 μ s
39	-	7.86 ps	75.57 ps	3.25 ns	124 %	-	-
38	-	16.03 ps	88.75 ps	2.51 ns	150 %	-	-
37	1.51 ps	21.22 ps	89.95 ps	3.04 ns	167 %	n.r. ^[c]	-
36	1.14 ps	32.88 ps	167.87 ps	3.27 ns	136 %	n.r	-

[a] determinado siguiendo la intensificación del "bleaching" del dímero de pentaceno y comparando la intensificación relativa de los espectros para el estado $^1(S_1S_0)_{Pn}$ y el estado $^1(T_1T_1)_{Pn}$, respectivamente. [b] hay que considerar un margen de error de $\pm 10\%$ al determinar los TQY. [c] n.r = no se puede resolver. Los tiempos de vida son demasiado largos para ser resueltos con fsTA o demasiado cortos para ser resueltos con nsTA.

Los experimentos llevados a cabo en benzonitrilo muestran que la cascada de desactivación de los compuestos **34**, **35**, **38**, **39**, **36** y **37** es idéntica a la que se observa en tolueno (Figura 46-Figura 49).

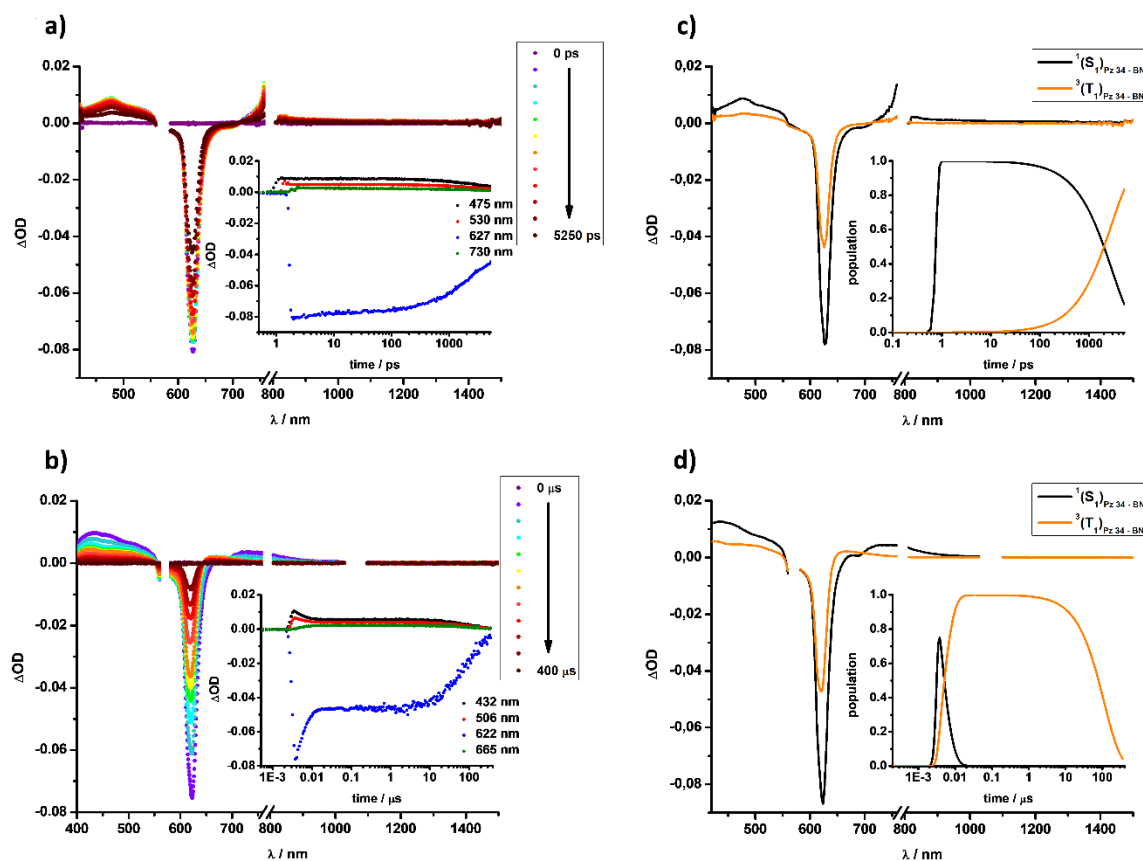


Figura 46. Espectros de absorción diferencial de **34** en benzonitrilo, obtenidos en fsTA y nsTA (a y b, respectivamente) y cinéticas de decaimiento del estado excitado a diferentes longitudes de onda (recuadros). Evolución asociada a los espectros de absorción transitoria fsTA y nsTA (c y d, respectivamente) de $^1(S_1)$ y $^3(T_1)$, con sus respectivas poblaciones (recuadros).

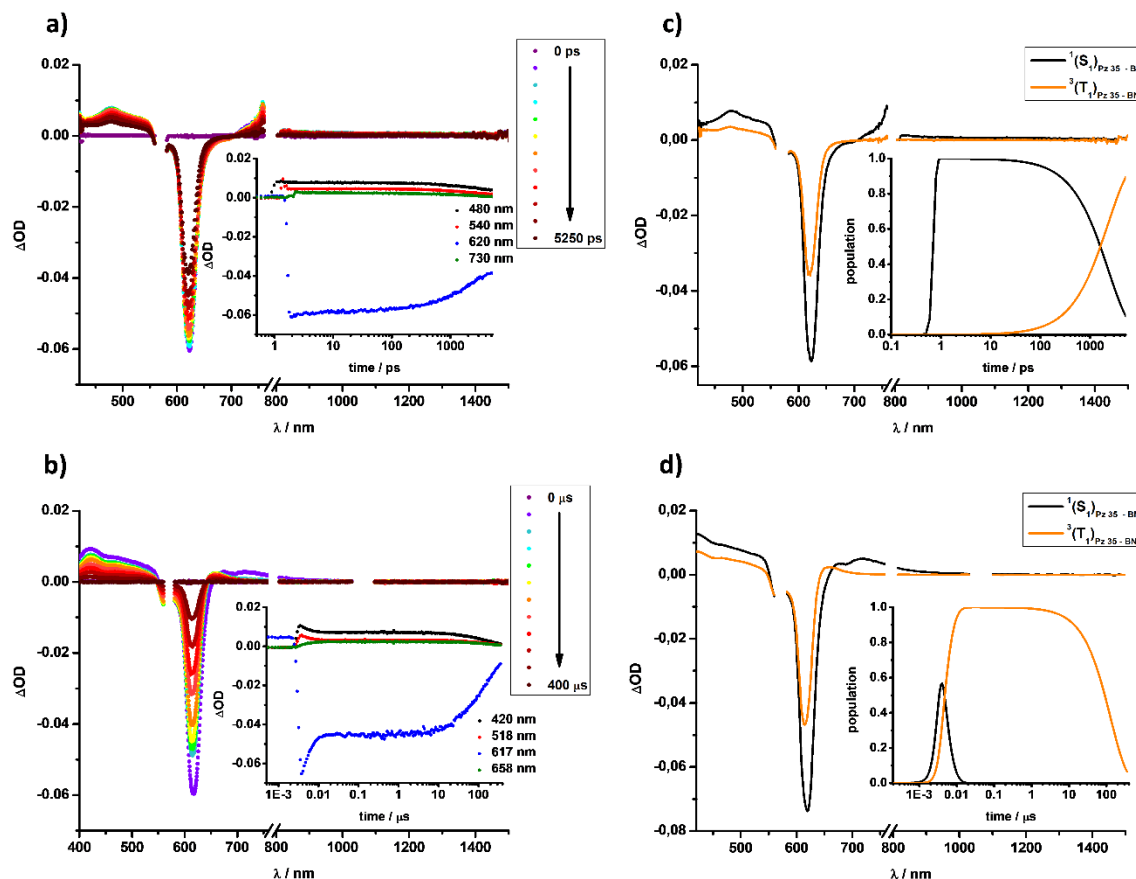


Figura 47. Espectros de absorción diferencial de **35** en benzonitrilo, obtenidos en fsTA y nsTA (a y b, respectivamente) y cinéticas de decaimiento del estado excitado a diferentes longitudes de onda (recuadros). Evolución asociada a los espectros de absorción transitoria fsTA y nsTA (c y d, respectivamente) de $^1(S_1)$ y $^3(T_1)$, con sus respectivas poblaciones (recuadros).

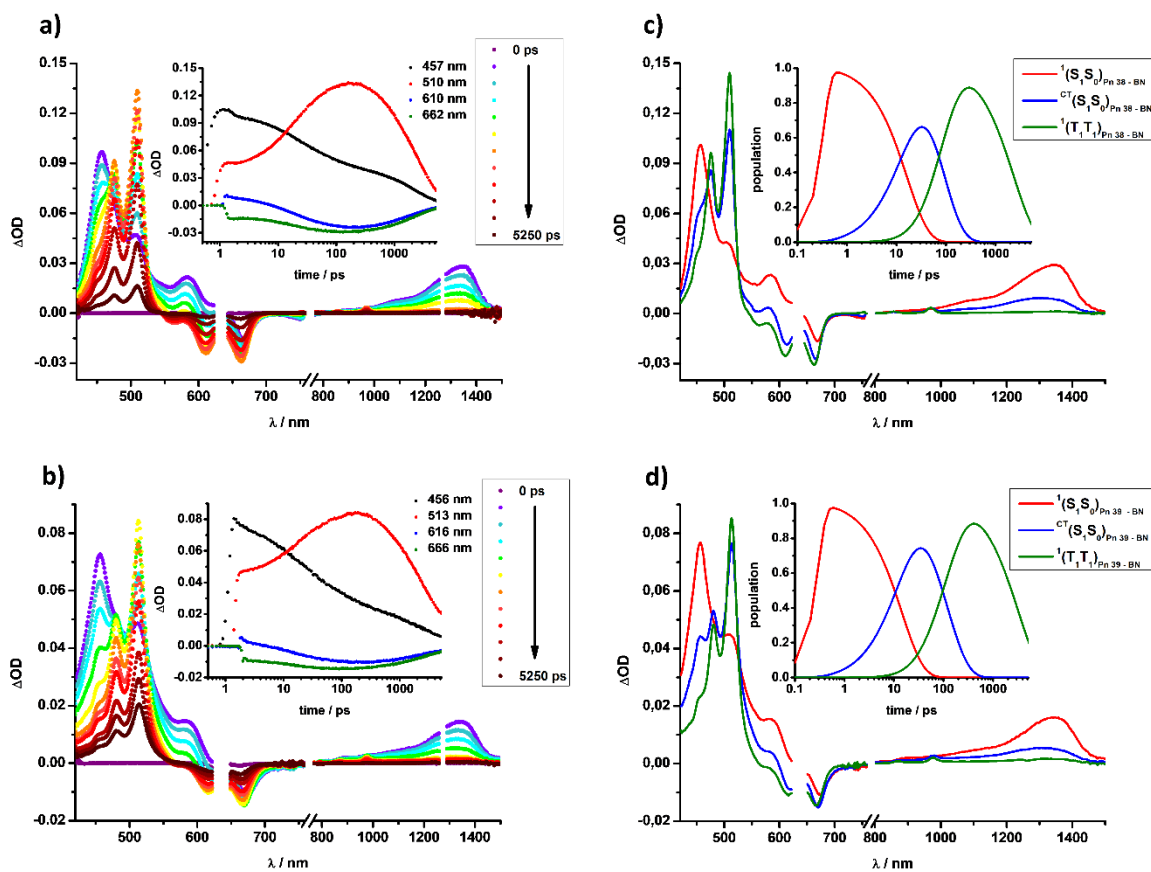


Figura 48. Espectros de absorción diferencial obtenidos en experimentos fsTA a 633 nm de **38** y **39** (a y b respectivamente) en tolueno a temperatura ambiente y cinéticas del estado excitado a diferentes longitudes de onda en los recuadros. Evolución asociada a los espectros de absorción transitoria de $^1(S_1S_0)$, $^{CT}(S_1S_0)$ y $^3(T_1)$ de **38** y **39** (c y d, respectivamente) y poblaciones relativas en los recuadros.

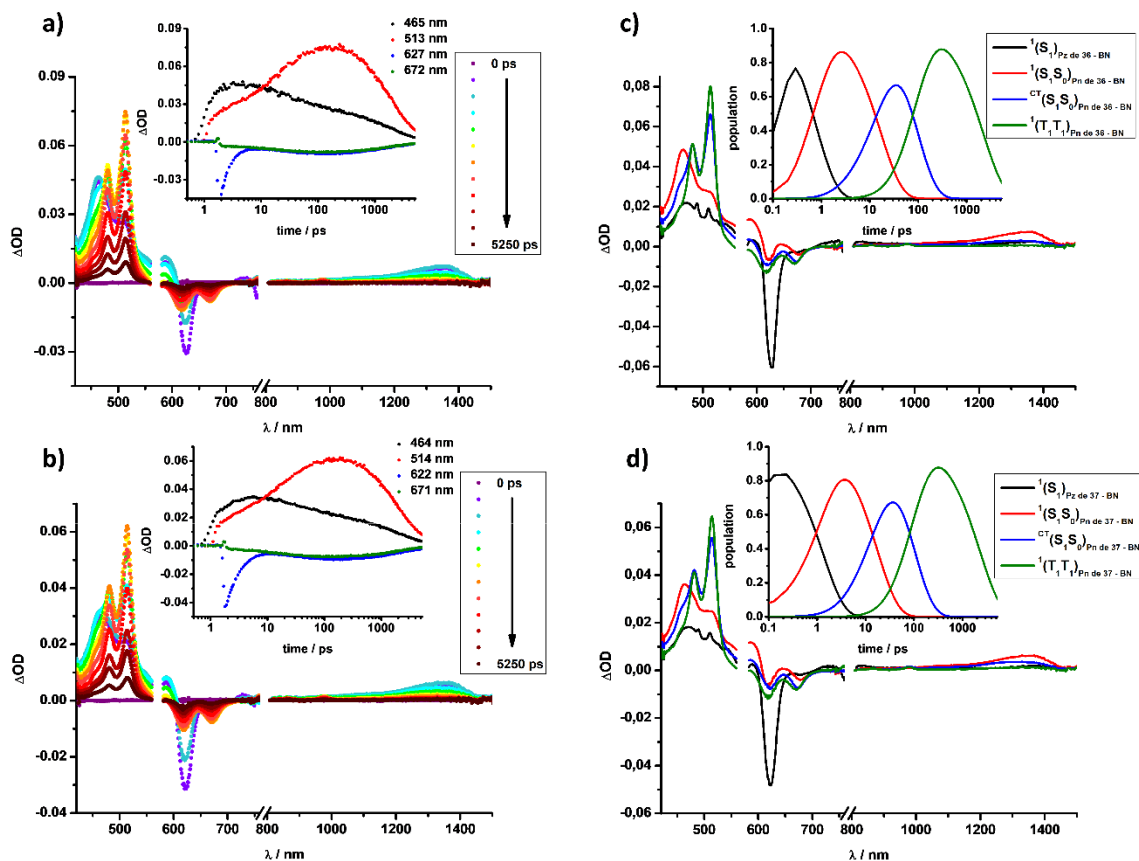


Figura 49. Espectros de absorción diferencial obtenidos en experimentos fsTA a 570 nm de **36** y **37** (a y b respectivamente) en benzonitrilo a temperatura ambiente y cinéticas del estado excitado a diferentes longitudes de onda en los recuadros. Evolución asociada a los espectros de absorción transitoria de $^1(S_1S_0)$, $^{CT}(S_1S_0)$ y $^3(T_1)$ de **36** y **37** (c y d, respectivamente) y poblaciones relativas en los recuadros.

En la Tabla 10 se resumen los datos cinéticos de **34**, **35**, **38**, **39**, **36** y **37** obtenidos a través de las medidas de absorción transitoria de femtosegundo (fsTA) y nanosegundo (nsTA) en benzonitrilo. Al comparar datos obtenidos en los dos disolventes utilizados; se observa una influencia de la polaridad del disolvente en el rendimiento cuántico de triplete del estado multiexcitónico $^1(T_1T_1)$ del dímero de pentaceno. Es decir, los rendimientos son más altos en benzonitrilo y coincide con lo observado en estudios previos con dímeros de pentaceno espaciados por fenilenos.⁸⁵

Tabla 10. Datos cinéticos de las porfirazinas **34** y **35**, pentacenos **38** y **39**, y las triadas **36** y **37** obtenidos a través de las medidas de absorción transitoria de femtosegundo (fsTA) y nanosegundo (nsTA) en benzonitrilo.

Compuesto	fsTA					nsTA	
	$^1(S_1)_{Pz}$	$^1(S_1S_0)_{Pn}$	$^{CT}(S_1S_0)_{Pn}$	$^1(T_1T_1)_{Pz}$	TQY ^[a,b]	$^1(S_1)_{Pz}$	$^3(T_1)_{Pz}$
35	2.32 ns	-	-	-	-	2.42 ns	129.98 μ s
34	2.90 ns	-	-	-	-	2.97 ns	145.64 μ s
39	-	14.52 ps	116.03 ps	3.24 ns	132 %	-	-
38	-	16.30 ps	78.28 ps	2.31 ns	186 %	-	-
37	1.34 ps	17.25 ps	88.70 ps	2.31 ns	206 %	n.r. ^[c]	-
36	0.77 ps	16.94 ps	83.92 ps	2.21 ns	176 %	n.r	-

[a] determinado siguiendo la intensificación del "bleaching" del dímico de pentaceno y comparando la intensificación relativa de los espectros para el estado $^1(S_1S_0)_{Pn}$ y el estado $^1(T_1T_1)_{Pn}$, respectivamente. [b] hay que considerar un margen de error de $\pm 10\%$ al determinar los TQY. [c] n.r = no se puede resolver. Los tiempos de vida son demasiado largos para ser resueltos con fsTA o demasiado cortos para ser resueltos con nsTA.

En la Tabla 11 se resumen los parámetros utilizados para el cálculo de las constantes de velocidad de FRET en las triadas **36** y **37**. Hay que destacar el hecho de que tanto en tolueno como en benzonitrilo, el proceso de transferencia de energía es más eficiente en **36** que en **37**. Esto puede ser debido por un lado al mayor rendimiento cuántico de fluorescencia de la porfirazina carboxilato **34** respecto a la porfirazina alcohol **35**. Por otro lado, esta diferencia de valores podría indicar una menor distancia entre dador y aceptor en el derivado **36** con respecto a su isómero **37**. La resolución de la estructuras de las triadas, así como la realización de cálculos teóricos, podrían esclarecer el papel de la distancia en la diferencia entre los valores de FRET detectada. Por otra parte, se observa que los valores de constante de FRET en benzonitrilo son superiores a los detectados en tolueno.

Tabla 11. Resumen de los parámetros utilizados para el cálculo de las constantes de velocidad de FRET y los valores resultantes.

Compuesto	Disolvente	τ_{DA}/ps (TA)	τ_{DA}/ns (TCSPC)	$\epsilon_A/M^{-1}cm^{-1}$	Φ_F	$J/M^{-1}cm^{-1}nm^4$	$R_0/\text{\AA}$	$R/\text{\AA}$	$K_{FRET}/10^{11}s^{-1}$
36	Tolueno	1.14	2.89	68 625	0.26	4.62×10^{15}	49.11	13.30	8.77
37		1.51	2.52	51 495	0.21	4.30×10^{15}	46.83	13.60	6.61
36	Benzonitrilo	0.77	2.88	51 535	0.25	3.78×10^{15}	46.53	11.81	12.99
37		1.34	2.51	50 335	0.20	4.14×10^{15}	45.52	12.97	7.45

En la Figura 50 se ilustra el diagrama de energía cualitativo que representa la cascada de desactivación de los conjugados **36** y **37**. La población inicial del estado excitado singlete de la porfirazina $^1(S_1)$ es seguida por un proceso de transferencia de energía al estado excitado singlete del dímero de pentaceno $^1(S_1S_0)$. La población del estado de transferencia de carga del pentaceno (Pn) $^{CT}(S_1S_0)$, el proceso de fisión de singlete para producir el estado multiexcitónico $^1(T_1T_1)$ y la aniquilación triplete a triplete a través de la cual se vuelve a poblar el estado fundamental del dímero de pentaceno, concluyen el proceso de desactivación.

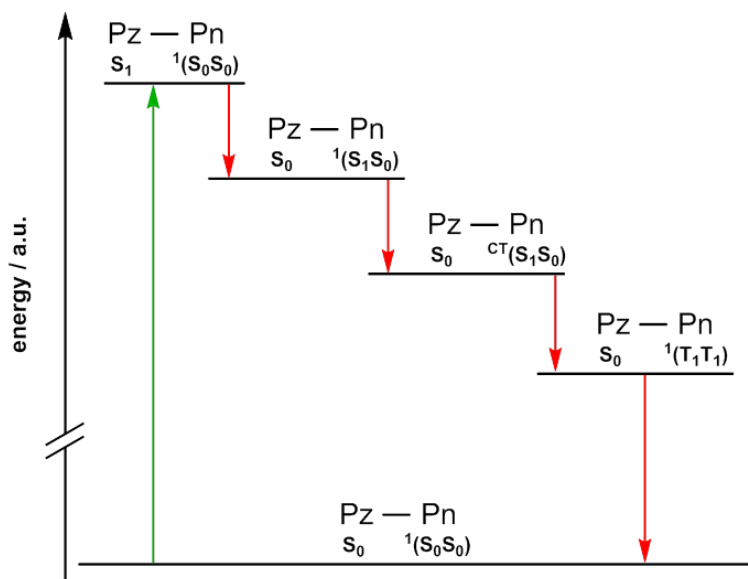


Figura 50. Diagrama de energía cualitativo para la cascada de desactivación de las triadas **36** y **37**.

En este estudio se evidencia una rápida transferencia de energía de la porfirazina al dímero de pentaceno y, posteriormente, a la fisión simple como en el estudio realizado previamente en nuestro grupo con subftalocianinas⁸³. La principal diferencia respecto a los SubPc-Híbridos publicados anteriormente es el hecho de que la tasa de transferencia de energía es más rápida y, por lo tanto, más eficiente en estos nuevos híbridos en comparación con los SubPc-híbridos, principalmente debido a la mejor superposición entre la absorción de pentaceno y la emisión de porfirazina.

2.4 Conclusiones

En este trabajo se han construido dos triadas Pz-Pnc₂, donde la Pz y el Pnc están conectados por grupos éster, que actúan de manera sinérgica, combinando las absorciones de los dos cromóforos y la capacidad para producir fisión de singlete del pentaceno. En los experimentos de espectroscopías de absorción transitoria realizados en estas triadas porfirazina-pentaceno, se pone de manifiesto que la fotoexcitación de la porfirazina en cualquiera de los isómeros conduce a la formación del estado excitado singlete $^1(S_1)$ en este cromóforo, el cual evoluciona rápidamente al estado excitado $^1(S_1S_0)$ del dímero de pentaceno, a través de un proceso de transferencia de energía (FRET). La desactivación de $^1(S_1S_0)$ de Pnc conduce a la generación de dos tripletes idénticos $^1(T_1T_1)$, que posteriormente se desactivan al estado fundamental. También se ha puesto de manifiesto que el proceso de transferencia de energía es más eficiente en **36**, donde la porfirazina se une directamente al carbonilo de la función éster, que, en **37**, donde este cromóforo representa la parte alcoxi de la función carboxílica. Esto puede ser debido por un lado al mayor rendimiento cuántico de fluorescencia de la porfirazina portadora de la función carboxilato, o bien podría indicar una menor distancia entre dador y aceptor en el derivado **36** con respecto al su isómero **37**.

Con respecto al trabajo previo realizado en nuestro grupo con subftalocianinas⁸³, en este caso también se observó una rápida transferencia de energía de la porfirazina al dímero de pentaceno y, posteriormente, a la fisión simple. La principal diferencia respecto a los SubPc-Híbridos publicados anteriormente es el hecho de que la tasa de transferencia de energía es más rápida y, por lo tanto, más eficiente en estos nuevos híbridos en comparación con los SubPc-híbridos, principalmente debido a la mejor superposición entre la absorción de pentaceno y la emisión de porfirazina.

2.5 Parte Experimental

2.5.1 Información General

Los reactivos y disolventes utilizados, así como los medios empleados para la purificación y caracterización han sido descritos en el Capítulo 1 (Parte experimental). El disolvente (THF) empleado para la cromatografía de columna por exclusión de tamaño en Biobeads fue grado HPLC. Los dímeros de pentaceno **38** y **39** fueron adquiridos del laboratorio del Profesor Rik R. Tykwinski (PhD), Departamento de Química, Universidad de Alberta, Edmonton, Alberta, Canadá.

Todas las medidas de absorción y emisión de estado estacionario, absorción transitoria de femto- y nanosegundos, la determinación de rendimiento cuántico de tripletes (TQY) y la determinación de constante de velocidad de FRET se realizaron en el Departamento de Química y Farmacia de la Friedrich Alexander University Erlangen-Nürnberg dentro del grupo de trabajo del Prof. D. M. Guldi, por Ilias Papadopoulos y Giulia Lavarda, de nuestro grupo de investigación; siguiendo protocolos establecidos para este tipo de estudios⁸³. A continuación, se describen algunos datos experimentales particulares para cada caso.

Espectroscopía de absorción y emisión de estado estacionario.

Los disolventes empleados poseían calidad “grado espectroscópico”. Los espectros de absorción UV-vis de estado estacionario se registraron con un espectrofotómetro Lambda 2 (PERKIN ELMER) a temperatura ambiente. Las medidas de fluorescencia de estado estacionario se llevaron a cabo en un espectrofotómetro de emisión FluoroMax3 (HORIBA). Los rendimientos cuánticos de fluorescencia se han determinado empleando como referencia para la fluorescencia de las porfirazinas el violeta de cresilo ($\Phi_F = 0.54$)⁸⁶ en etanol y como referencia para la fluorescencia de los dímeros de pentaceno la ftalocianina de zinc **TT0** en tolueno ($\Phi_F = 0.30$)⁸⁷. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente en cubetas de cuarzo de 10 × 10 mm.

Espectroscopia de absorción de los estados transitorios.

Los experimentos de absorción de los estados transitorios de los compuestos de referencia **34** y **35** en femtosegundo (fsTA) (0-5250 ps) y nanosegundo (nsTA) (0-400 μ s) se realizaron excitando a 570 nm en dos disolventes de polaridad diferente (tolueno y

⁸⁶Magde, D.; Brannon, J. H.; Cremers, T. L. *J. Phys. Chem.* **1979**, 83 (6), 696.

⁸⁷Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T. *HANDBOOK OF THIRD EDITION*, THIRD EDIT.; Taylor & Francis Group, LLC: United States of America, **2006**.

benzonitrilo). Para las triadas **36** y **37** y los dímeros de pentaceno **38** y **39**, se realizaron espectros de fsTA (0-5250 ps) excitando a 570 nm las triadas y a 633 nm los pentacenos en tolueno.

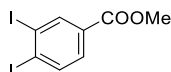
Recuento de fotones individuales correlacionados en el tiempo (Time-Related Single Photon Counting, TCSPC)

Los tiempos de vida de la fluorescencia se determinaron por la técnica de recuento de fotones individuales correlacionados en el tiempo (TCSPC) empleando un espectrofotómetro de emisión FluoroLog3 (HORIBA) equipado con un R3809U-58 MCP (HAMAMATSU) y un láser y 530SuperK Extreme EXB-6 (NKT) excitando a 570 y 630 nm.

2.5.2 Síntesis de porfirazinas asimétricas de tipo A₃B para su aplicación en SF

2.5.2.1 Síntesis de precursores

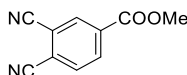
3,4-diiodobenzoato de metilo (**30**)⁸⁴



A una suspensión de 4-yodobenzoato de metilo (1.3 g, 5.0 mmol) en H₂SO₄ al 96% (7 mL), se agrega N-yodosuccinimida (1.1 g, 5.0 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 8 h, luego se vierte en agua con hielo. El aceite oscuro formado en el fondo se disuelve en AcOEt y la solución se lava con H₂O, NaHCO₃ acuoso al 5%, salmuera, y se seca sobre MgSO₄. Después de eliminar el disolvente a presión reducida, el producto se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: éter de petróleo/AcOEt, 95:5), para dar un sólido blanco correspondiente a **30** con un rendimiento del 90%.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.46 (d, J_m = 2.0 Hz, 1H), 7.94 (d, J_o = 8.2 Hz, 1H), 7.63 (dd, J_o = 8.2, J_m = 2.0 Hz, 1H), 3.90 (s, 3H).

3,4-dicianobenzoato de metilo (**31**)



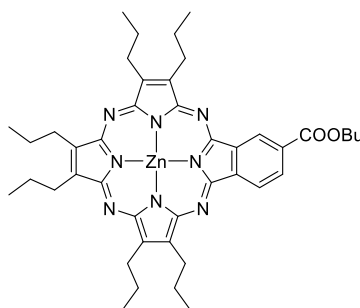
3,4-diiodobenzoato de metilo (**30**) (0,5 g, 1,29 mmol) Pd₂(dba)₃ (47 mg, 0,05 mmol), dppf (60 mg, 0,11 mmol), Zn en polvo (16 mg, 0,24 mmol) y Zn(CN)₂ (0,18 g, 1,54 mmol) se transfieren a un tubo Schlenk seco bajo argón. Se añade N,N-dimetilacetamida seca (10 mL) y la mezcla resultante se calienta a 120 °C y se agita durante 2 h. Luego se enfría a

temperatura ambiente y se agrega H₂O y AcOEt. El sistema bifásico resultante se filtra a través de Celita. Se separa la fase orgánica y la fase acuosa se extrae con AcOEt. Los extractos orgánicos reúnen y se lavan con H₂O, salmuera y se secan sobre MgSO₄ anhidro. Después de eliminar el disolvente a presión reducida, el producto se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, hexano/AcOEt 7:3), para obtener **31** como un sólido blanco con 75% de rendimiento.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.45 (s, 1H), 8.38 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.92 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 4.01 (s, 3H).

2.5.2.2 Síntesis de TT112

[2,3-7,8-12,13-hexakis-(n-propil)-17,18-(4'butilbenzoato)-porfirazinato]zinc(II) (**32**)



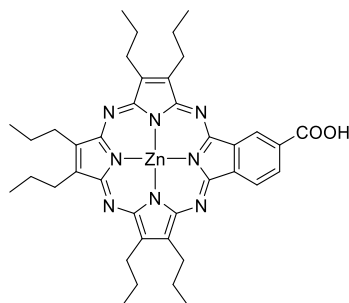
Magnesio (51 mg, 2.1 mmol) y una punta de espátula de I₂, se calientan en 20 mL de butanol seco a reflujo bajo Ar. Transcurridas 8h se añade dipropilmaleonitrilo (340 mg, 2.1 mmol), 3,4-dicianobenzoato de metilo (**31**) (130 mg, 0.7 mmol) y se continúa calentando a reflujo por 24h. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se evapora el disolvente a presión reducida.

El residuo se agita a temperatura ambiente con 20 mL de TFA durante una hora y la mezcla resultante, se vierte cuidadosamente sobre una mezcla 1:1 de agua-hielo/NH₃ (30% ac.). El precipitado resultante, se filtra y se lava con agua, una mezcla 1:1 de metanol-agua y luego metanol. El sólido obtenido con Zn(OAc)₂ (318 mg, 1.7 mmol), se disuelven en 20 mL de una mezcla 1:1 DMF/PhCl y se calienta a 140°C durante 8h. El disolvente se elimina a presión reducida y el crudo se purifica por cromatografía de columna en gel de sílice utilizando como eluyente Tol/THF (98:2), obteniéndose un sólido azul con 13% de rendimiento.

Mp > 250°C. **¹H-RMN** (300 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 10.03 (s, 1H), 9.45 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.81 (dd, J = 7.9, 1.4 Hz, 1H), 4.59 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 4.14 – 3.81 (m, 12H), 2.43 (m, 12H), 2.12 – 1.87 (m, 4H), 1.30 (m, 18H), 1.15 (t, J = 7.4 Hz, 3H). **UV-vis** (THF): λ_{max}

(nm) ($\log \varepsilon$ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)) = 633 (5.3), 578 (sh), 346 (5.0). **MS** (MALDI-TOF, DCTB): m/z = 778-785. **HRMS**: m/z Calculado para $[\text{C}_{43}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{O}_2\text{Zn}]$: 778.3656; hallado: 778.3644.

[2,3-7,8-12,13-hexakis-(n-propil)-17,18-(4'-acidobenzo)-porfirazinato]zinc(II) TT112

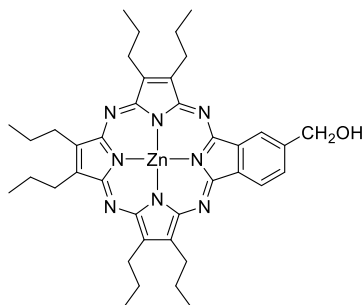


A un matraz de 25 mL se añade **32** (101 mg, 0.13 mmol), KOH 85% (145 mg, 2.6 mmol) y 130 mL de *t*-BuOH y se agita a temperatura ambiente durante 4 h. Una solución de HCl 0.1M (130 mL) se agrega a la mezcla de reacción y se extrae tres veces con CHCl_3 . La fase orgánica se lava dos veces con H_2O . el solvente es evaporado a presión reducida y el sólido azul resultante, se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: Tol/THF, 7:3 y luego THF/MeOH, 1:1), obteniendo 70% de rendimiento del producto deseado.

Mp > 250 °C. **^1H -RMN** (300 MHz, THF- d_6): δ (ppm) = 10.04 (s, 1H), 9.45 (d, J_o = 7.8 Hz, 1H), 8.86 - 8.77 (m, 1H), 3.99 (m, 12H), 2.49 – 2.29 (m, 12H), 1.48 – 1.04 (m, 18H). **^{13}C -RMN** (75.5 MHz, THF- d_6): δ (ppm) = 168.30, 159.82, 159.51, 158.52, 158.35, 155.05, 154.46, 145.47, 145.35, 144.62, 144.49, 144.31, 143.50, 140.45, 132.85, 131.32, 125.27, 123.26, 29.25, 29.17, 29.09, 28.97, 26.68, 15.24. **FT-IR** (KBr): ν (cm^{-1}) = 3450.4 (br, O-H), 3072.3, 2958.2, 2930.2, 2836.3 (C-H), 2655.7, 2531.6 (C_{arom} -H, 1733.2 (C=O), 1691.9, 1615.7, 1579.1, 1463.8, 1438.5, 1416.1, 1374.9, 1341.0, 1287.2, 1259.4, 1235.1, 1155.9, 1124.1, 1110.7, 1095.1, 1039.5, 1023.0, 951.3, 932.5, 917.7, 892.5, 861.5, 848.0, 798.1, 758.9, 731.6, 714.8, 688.5, 557.2, 503.5, 484.5, 443.6, 422.1. **UV-vis** (THF): λ_{max} (nm) ($\log \varepsilon$ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)) = 615 (5.07), 560 (4.25), 346 (4.78). **MS** (MALDI-TOF, DCTB): m/z = 722.4 **HRMS**: m/z Calculado para $[\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_2\text{Zn}]$: 722.3030; hallado: 722.3028.

2.5.2.3 Síntesis de Pz 33

[2,3-7,8-12,13-hexakis-(n-propil)-17,18-(4'-hidroximetilbenzo)-porfirazinato]zinc(II) (**33**).



A una solución agitada de **32** (50 mg, 0.06 mmol) en THF seco (1 mL) a temperatura ambiente, se añade LiAlH_4 (0.08 mL, 0.08 mmol) en pequeñas fracciones. Una vez completada la reacción, la mezcla de reacción se enfría a 0 °C y se detiene con una solución acuosa saturada de NH_4Cl (1 mL). La mezcla se acidifica con HCl a pH = 2 y se extrae con CH_2Cl_2 (5 x 5 mL). Las fases orgánicas se secan sobre Na_2SO_4 , el disolvente se evapora a vacío y la purificación del sólido resultante se realiza por cromatografía en columna en gel de sílice con Tolueno/THF (98:2) como eluyente para obtener PzphCH_2OH (42% de rendimiento), como un sólido azul.

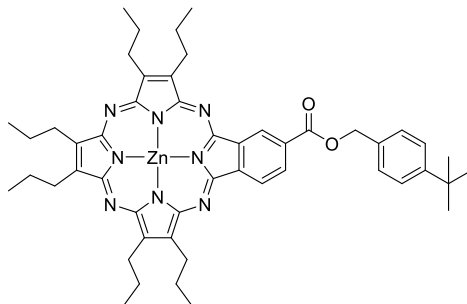
^1H -RMN (400 MHz, $\text{THF}-d_8$): δ (ppm) = 9.38 (s, 1H), 9.32 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.15 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 5.17 (d, J = 5.9 Hz, 2H), 4.72 (t, J = 5.9 Hz, 1H), 3.98 (m, 12H), 2.41 (m, 12H), 1.40 – 1.27 (m, 18H). **^{13}C -RMN** (126 MHz, $\text{THF}-d_8$): δ (ppm) = 158.61, 158.52, 156.58, 156.47, 156.42, 156.34, 155.12, 155.10, 145.12, 144.14, 142.98, 142.95, 142.80, 142.73, 139.96, 138.55, 127.71, 122.16, 120.23, 64.43, 28.12, 28.09, 28.02, 27.94, 27.86, 25.58, 25.54, 25.52, 25.43, 25.40, 14.14, 14.11, 14.09. **EM** (MALDI-TOF, DCTB): m/z = 708-714 $[\text{M}]^+$. **HREM** ($\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{OZn}$) $[\text{M}]^+$: Calculado: 708.3237; obtenido: 708.3230. **UV-vis** (THF): λ_{max} (nm) ($\log \varepsilon$ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)) = 618 (4.52), 604 (4.58), 572 (sh), 554 (3.86), 348 (4.78). **IR**: $\nu(\text{cm}^{-1})$ = 3337 (br, O-H), 2957, 2920, 2866 (C-H), 2655.7, 1462, 1371, 1151, 1013 (C-O), 952, 756, 728.

2.5.3 Síntesis de los derivados Pz 34, 35 y las triadas Pz-Pnc₂ 36 y 37.

Procedimiento general para preparar los derivados Pz 34- 37

A una mezcla de ácido carboxílico (0.04 mmol, 1 eq.), alcohol (2.2 eq.) y DMAP (0.2 eq.) en 2 mL de una mezcla 1:1 de THF/DMF bajo argón, se enfría a 0 °C. Se agrega EDC (2.2 eq.) y se agita por 1 h. Se deja llegar a temperatura ambiente y se continúa agitando, por 48 h. La mezcla se lava con agua y se seca con NaSO_4 . El disolvente se evapora a presión reducida y el residuo obtenido se purifica por cromatografía en columna usando las condiciones particulares para cada compuesto.

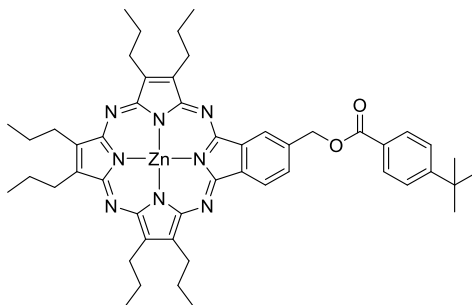
[2,3-7,8-12,13-hexakis-(n-propil)-17,18-(4'-4-(terc-butil) bencilo benzoato)-porfirazinato]zinc(II) (34)



El residuo se purificó por cromatografía en columna en gel de sílice usando como eluyente heptano/AcOEt (98:2) para obtener **34** como un sólido azul (50% de rendimiento).

¹H-RMN (300 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 10.05 (s, 1H), 9.44 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 8.83 (dd, J = 8.0, 1.5 Hz, 1H), 7.69 – 7.49 (m, 4H), 5.60 (s, 2H), 4.05 – 3.92 (m, 12H), 2.46 – 2.32 (m, 12H), 1.38 (s, 9H), 1.35 – 1.25 (m, 18H). **¹³C-RMN** (76 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 166.84, 159.77, 158.59, 158.44, 152.07, 145.51, 144.73, 144.44, 134.95, 132.18, 131.05, 129.28, 126.43, 123.44, 35.45, 31.90, 29.24, 29.16, 29.08, 26.67, 26.58, 15.32, 15.23. **EM** (MALDI-TOF, DCTB): m/z = 868 - 875 [M]⁺. **HREM** (C₅₀H₆₀N₈O₂Zn) [M]⁺: Calculado: 868.4125; Obtenido: 868.4135. **UV-vis** (THF): λ_{max} (nm) (log ϵ (dm³ mol⁻¹ cm⁻¹)) = 614 (4.9), 563 (4.2), 346 (4.6).

[2,3-7,8-12,13-hexakis-(n-propil)-17,18-(4'-4-(terc-butil)benzoato bencilo)-porfirazinato]zinc(II) (35)

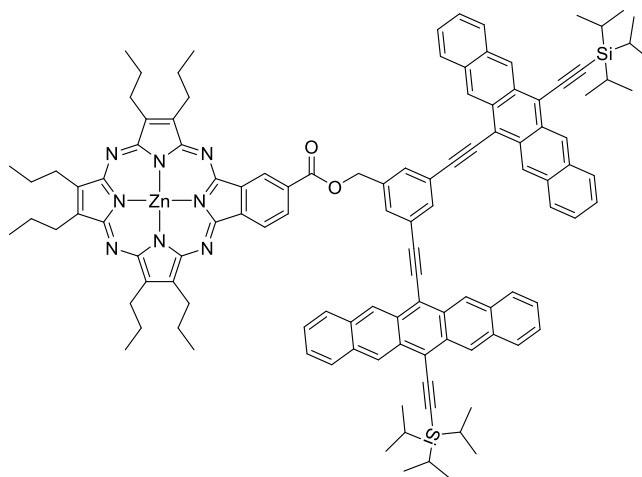


El residuo se purificó por cromatografía en columna en gel de sílice usando como eluyente tolueno/THF (98:2) para obtener **35** como un sólido azul con un rendimiento de 50%.

¹H-RMN (300 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 9.50 (s, 1H), 9.39 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.29 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 8.16 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.61 – 7.54 (m, 2H), 5.95 (s, 2H), 4.05 – 3.86 (m, 12H), 2.46 – 2.29 (m, 12H), 1.36 (s, 9H), 1.33 – 1.25 (m, 18H). **¹³C-RMN** (76 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 163.75, 156.64, 154.90, 154.83, 154.53, 152.57, 142.31, 141.30, 141.10, 138.05, 137.47, 136.56, 127.55, 127.37, 125.95, 123.39, 120.69, 120.24, 28.58, 26.15, 12.26, 12.23. **EM** (MALDI-TOF, DCTB): m/z = 868 - 874 [M]⁺. **HREM** (C₅₀H₆₀N₈O₂Zn)

[M]⁺: Calculado: 868.4125; Obtenido: 868.4102. **UV-vis** (THF): λ_{max} (nm) ($\log \varepsilon$ (dm³ mol⁻¹ cm⁻¹)) = 616 (sh), 607 (4.91), 567 (sh), 556 (4.16), 348 (4.74).

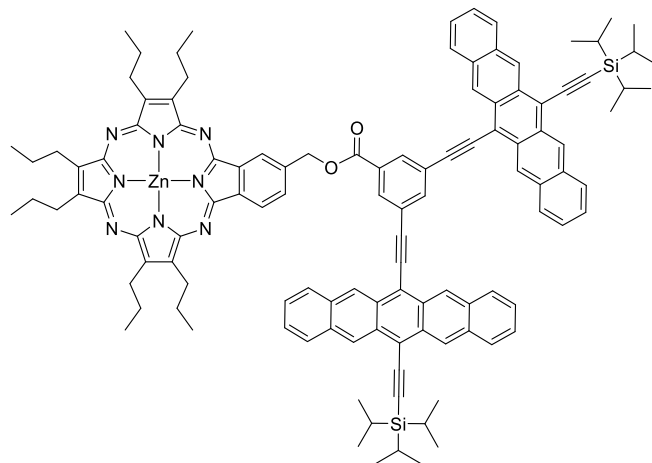
Triada Pz-Pnc₂ 36



El residuo se purificó por cromatografía en columna sobre *biobeads* utilizando THF como eluyente y luego otra en gel de sílice con Tol/THF (100:1) como eluyente para obtener **36** como un sólido azul (20% de rendimiento).

¹H-RMN (300 MHz, THF-*d*₈): δ = 10.26 (s, 1H), 9.59 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 9.53 (s, 4H), 9.35 (s, 4H), 9.08 (dd, J = 8.0, 1.5 Hz, 1H), 8.68 (t, J = 1.5 Hz, 1H), 8.48 (s, 2H), 8.21 – 8.12 (m, 4H), 7.98 – 7.90 (m, 4H), 7.32 (dd, J = 6.7, 3.1 Hz, 8H), 5.98 (s, 2H), 3.97-3.82 (m, 12H), 2.44 – 2.23 (m, 12H), 1.43 (s, 36H), 1.33 – 1.13 (m, 24H). **EM** (MALDI-TOF, DCTB): m/z = 1772-1781 [M]⁺. **HREM** (C₁₁₆H₁₁₆N₈O₂Si₂Zn) [M]⁺: Calculado: 1772.8046; obtenido: 1772.8038. **UV-vis** (THF): λ_{max} (nm) ($\log \varepsilon$ (dm³ mol⁻¹ cm⁻¹)) = 657 (4.37), 615 (4.80), 561 (4.12), 439 (9.63), 413 (3.75), 367 (4.55), 349 (4.63), 309 (5.22).

Triada Pz-Pnc₂ 37



El residuo se purificó por cromatografía en columna sobre *Biobeads* utilizando THF como eluyente y luego cromatografía en gel de sílice con Tol/THF (100:1) como eluyente para obtener **37** como un sólido azul (15% de rendimiento).

¹H-RMN (300 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 9.65 (s, 1H), 9.53 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 9.39 (s, 4H), 9.25 (s, 4H), 8.86 (s, 2H), 8.81 (s, 1H), 8.51 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 8.17 – 8.01 (m, 4H), 7.88 (m, 4H), 7.41 – 7.13 (m, 8H), 6.18 (s, 2H), 3.95 (m, 12H), 2.47 – 2.19 (m, 12H), 1.42 (s, 36H), 1.33 – 1.13 (m, 24H). **¹³C-RMN** (126 MHz, THF): δ (ppm) = 158.41, 156.74, 143.20, 132.49, 132.40, 130.32, 130.11, 128.42, 128.14, 126.13, 125.95, 125.77, 124.86, 118.60, 102.81, 89.32, 29.65, 28.01, 25.57, 18.43, 14.14, 14.11, 14.09, 11.65. **EM** (MALDI-TOF, DCTB): m/z = 1772-1781 [M]⁺. **HREM** (C₁₁₆H₁₁₆N₈O₂Si₂Zn) [M]⁺: Calculado: 1772.8046; obtenido: 1772.8027. **UV-vis** (THF): λ_{max} (nm) (log ϵ (dm³ mol⁻¹ cm⁻¹)) = 656 (3.6), 610 (4.1), 562 (3.4), 441 (sh), 435 (3.0), 347 (4.0), 308 (4.4).

Capítulo 3. Síntesis y caracterización de 1,2-dicianoferroceno como precursor de porfirinoides.

3.1 Introducción

Las ftalocianinas no sustituidas y muchas de las sustituidas son compuestos altamente simétricos y aunque un gran número de sus propiedades únicas surgen de su simetría, dicha simetría representa también una limitación para muchos propósitos. Por esta razón, el diseñar y sintetizar compuestos asimétricos con sustituyentes situados en posiciones específicas, permite modular muchas propiedades físicas, mejorando así las aplicaciones tecnológicas de las ftalocianinas.⁸⁸

Habitualmente, la modulación de las propiedades físicas de las ftalocianinas se lleva a cabo introduciendo diferentes metales centrales, introduciendo grupos periféricos de naturalezas diferentes y mediante coordinación axial del átomo metálico central.

Las propiedades de las ftalocianinas también pueden modularse mediante la alteración estructural de la misma ftalocianina. En ese sentido, el macrociclo de ftalocianina se modifica para dar lugar a los llamados análogos de ftalocianina, que también poseen propiedades fisicoquímicas singulares y pueden organizarse con arquitecturas supramoleculares interesantes. Una modificación posible es la variación del número de subunidades isoindólicas que integran el macrociclo, dando lugar a los homólogos de ftalocianina;⁸⁸ estos son, los homólogos superiores, que incluyen las superftalocianinas, de cinco miembros, y los homólogos inferiores, constituidos por las subftalocianinas, de tres miembros.

Otro tipo de análogos de ftalocianina, son los intrínsecamente no simétricos. Estos se obtienen mediante una sustitución formal de una o más subunidades isoindol en la estructura de ftalocianina, por otros (hetero)ciclos. En este grupo destacan las hemiporfirazinas (Figura 51).

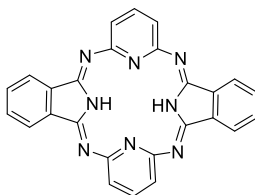


Figura 51. Estructura de una hemiporfirazina

⁸⁸ Rodríguez-Morgade, M. S.; de la Torre, G.; Torres, T. *In The Porphyrin Handbook*; Academic Press: New York, 2003; Vol. 15, 125 – 160.

Las hemiporfirazinas son análogos de ftalocianina de tipo “intrínsecamente no simétricos” que pueden definirse como macrociclos **ABAB** en el que dos subunidades isoindol se han sustituido por heterociclos distintos de pirroles o isoindoles.^{89,90}

El ferroceno^{91,92} (Fc, Figura 52), es un compuesto aromático, altamente estable y soluble en muchos disolventes orgánicos comunes. Los electrones π de ambos anillos ciclopentadienilo del ferroceno, están deslocalizados a través de los electrones d del metal de transición; proporcionando de esta manera un sistema organometálico conjugado que lo hace un excelente dador, útil como base para la construcción de nuevos tipos de materiales optoelectrónicos estables. Los ferrocenos se han utilizado para mejorar propiedades de diferentes sistemas moleculares fotosintéticos^{93,94} como por ejemplo porfirinas,^{95,96,97} ftalocianinas^{35,98,99,100,101} y subftalocianinas¹⁰², entre otros.

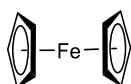


Figura 52. Estructura de ferroceno

En la mayoría de los casos, el fragmento de ferroceno (o metaloceno) está vinculado a los sistemas mencionados, directamente mediante enlaces covalentes a las posiciones *meso* o periféricas, o a través de varios espaciadores, o en a la posición axial, unido al ion central metálico.¹⁰³ En los últimos años, se ha despertado gran interés por moléculas que contienen tanto derivados de porfirina como ferroceno, para sistemas de conversión de energía luminosa (Figura 53). Además de los sistemas mencionados anteriormente; se han descrito también metaloporfirinos^{104,105} y diversos sistemas porfirinoides que

⁸⁹ Hahn, U.; Rodríguez-Morgade, M. S. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2009**, 13 (4-5), 455.

⁹⁰ Fernandez Lazaro, F.; Torres, T.; Hauschel, B.; Hanack, M. *Chem. Rev.* **1998**, 98 (2), 563.

⁹¹ Kealy, T. J.; Pauson, P. L. *Nature* **1951**, 168, 1039.

⁹² Heinze, K.; Lang, H. *Organometallics* **2013**, 32 (20), 5623.

⁹³ Fery-Forgues, S.; Delavaux-Nicot, B. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2000**, 132, 137.

⁹⁴ Cariello, M.; Ahn, S.; Park, K.-W.; Chang, S.-K.; Hong, J.; Cooke, G. *RSC Adv.* **2016**, 6 (11), 9132.

⁹⁵ Bucher, C.; Devillers, C. H.; Moutet, J. C.; Royal, G.; Saint-Aman, E. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253 (1-2), 21.

⁹⁶ Tagliatesta, P.; Pizzoferrato, R. *J. Organomet. Chem.* **2015**, 787, 27.

⁹⁷ Pareek, Y.; Ravikanth, M. *J. Organomet. Chem.* **2013**, 724, 67.

⁹⁸ An, M.; Kim, S.; Hong, J. D. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, 31 (11), 3272.

⁹⁹ Buitendach, B. E.; Gaigor, A.; Swarts, J. C. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (18), 10245.

¹⁰⁰ Zhu, P.; Zhang, X.; Wang, H.; Zhang, Y.; Bian, Y.; Jiang, J. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (10), 5651.

¹⁰¹ Fernández-Ariza, J.; Krick Calderón, R. M.; Salomé Rodríguez-Morgade, M.; Guldi, D. M.; Torres, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (39), 12963.

¹⁰² Fernández-Ariza, J.; Krick Calderón, R. M.; Perles, J.; Rodríguez-Morgade, M. S.; Guldi, D. M.; Torres, T. *Chem. Commun.* **2017**, 53 (61), 8525.

¹⁰³ Maligaspe, E.; Hauwiller, M. R.; Zatsikha, Y. V.; Hinke, J. A.; Solntsev, P. V.; Blank, D. A.; Nemykin, V. N. *Inorg. Chem.* **2014**, 53 (17), 9336.

¹⁰⁴ Cuesta, L.; Karnas, E.; Lynch, V. M.; Chen, P.; Shen, J.; Kadish, K. M.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (37), 13538.

¹⁰⁵ Wang, H. J. H.; Jaquinod, L.; Olmstead, M. M.; Vicente, M. G. H.; Kadish, K. M.; Ou, Z.; Smith, K. M. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (7), 2898.

contienen un metaloceno o ferroceno como unidad integrante del macrociclo¹⁰⁶ (Figura 53e).¹⁰⁷ En este sentido nuestro grupo de trabajo ha descrito Subftalocianinas y Subporfirazinas conteniendo rutenoarenos en sus anillos isoindólicos y en la posición axial (Figura 53 e y d, respectivamente)^{107,108} y ha estudiado la introducción controlada de este tipo de unidades como parte integrante del macrociclo,¹⁰⁹ así como en la periferia en derivados de ftalocianinas y subftalocianinas (Figura 53c).^{101,102} Como continuación a estos estudios, nos planteamos la introducción de anillos de ferroceno como parte integrante del esqueleto principal de este tipo de macrociclos.

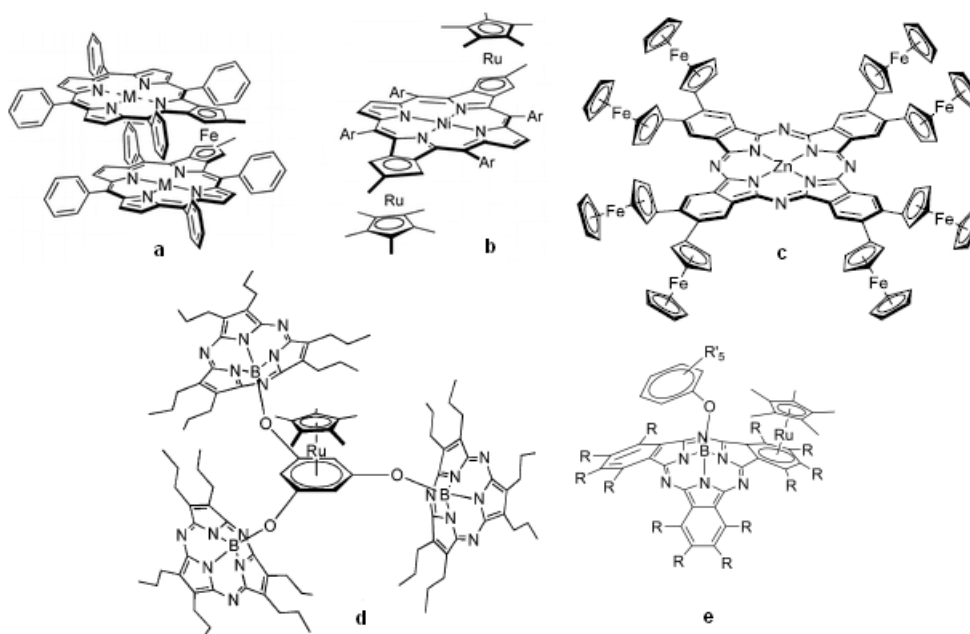


Figura 53. Algunos ejemplos de macrociclos que contienen metalocenos en su estructura.

¹⁰⁶ Stępień, M.; Simkova, I.; Latos-Grazyński, L. *European J. Org. Chem.* **2008**, No. 15, 2601.

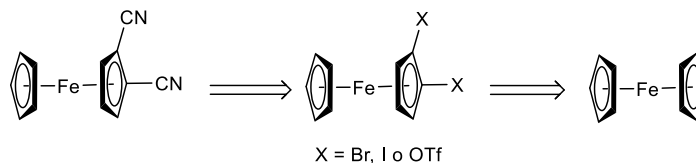
¹⁰⁷ Caballero, E.; Romero-Nieto, C.; Straub, V.; Rodríguez-Morgade, M. S.; Guldi, D. M.; Sessler, J. L.; Torres, T. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, 20 (21), 6518.

¹⁰⁸ Caballero, E.; Fernández-Ariza, J.; Lynch, V. M.; Romero-Nieto, C.; Rodríguez-Morgade, M. S.; Sessler, J. L.; Guldi, D. M.; Torres, T. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, 51 (45), 11337.

¹⁰⁹ Fernández-Ariza J. "Síntesis de Complejos π basados en Rutenocenos, Memoria Proyecto II. Máster Interuniversitario de Química Orgánica, Universidad Autónoma de Madrid, **2011**.

3.2 Objetivos

El objetivo principal de este capítulo es la síntesis de precursores adecuados que contengan ferroceno para la síntesis de nuevos macrociclos análogos de ftalocianinas en los que el metaloceno sea una parte integrante del macrociclo, buscando modular sus parámetros electrónicos y fotofísicos. En concreto, se pretende preparar 1,2-dicianoferroceno siguiendo la ruta sintética representada en el Esquema 31, cuya etapa clave es una doble reacción de cianación:



Esquema 31. Esquema Retrosintético propuesto para el 1,2-dicianoferroceno

Como objetivos concretos cabe destacar:

1. Preparar haluros y triflato de ferrocenilo, utilizando diferentes procedimientos descritos en la literatura.
2. Realizar un estudio sistemático de la reacción de cianación utilizando la metodología de Rosenmund von Braun¹¹⁰, o a través de reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio de los haluros y triflatos de ferrocenilo preparados en el apartado anterior.
3. Estudiar la reactividad del 1,2-dicianoferroceno, como precursor adecuado para el diseño de nuevos macrociclos. En concreto se ensayaría su reacción con diaminas para la obtención de macrociclos **ABAB** de tipo hemiporfirazina.
4. Estudiar también la reacción de macrociclación del 1,2-dicianoferroceno preparado con derivados de ftalonitrilo para la obtención de híbridos ftalocianina-ferroceno.

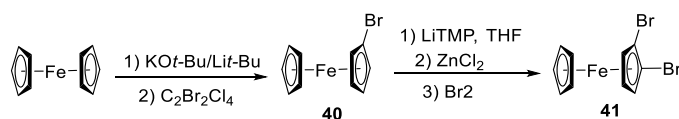
¹¹⁰ Rosenmund, K. W.; Struck, E. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1919**, 52 (8), 1749.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Preparación de precursores

Los precursores habituales de derivados de ftalonitrilo son derivados de benceno disustituídos con bromo, yodo o triflatos. Por esta razón, acometimos la preparación de 1,2-dibromoferroceno, 1,2-diyodoferroceno y 1,2-ferrocenobistriflato.

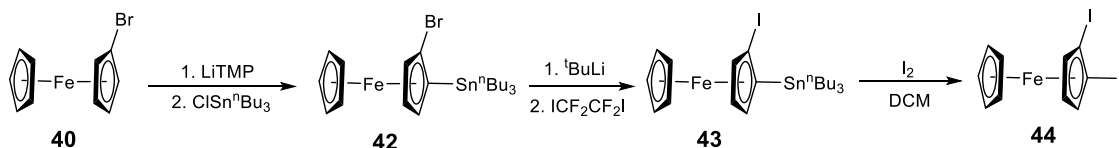
El compuesto 1,2-dibromoferroceno (**41**) se preparó a partir de ferroceno¹¹¹, mediante desprotonación utilizando *tert*-butillitio, seguida de una bromación, obteniendo en primera instancia el compuesto bromoferroceno (**40**) que se volvió a bromar en la posición contigua mediante una desprotonación y transmetalación litio-zinc, seguida de tratamiento con bromo elemental (Esquema 32).



Esquema 32. Síntesis de 1,2-dibromoferroceno

Se prepararon también otros dos posibles precursores de dinitrilos que en principio son más reactivos que los correspondientes derivados bromados, en concreto el 1,2-diyodoferroceno (**44**) y el 1,2-ferrocenobistriflato (**46**).

La preparación de **44** se llevó a cabo siguiendo la ruta descrita¹¹² representada en el Esquema 33, que consiste en una *orto*-desprotonación de **40** mediante el tratamiento con 1.5 equivalentes de LiTMP y la posterior reacción con el electrófilo ClSn^nBu_3 para obtener **42**. A continuación, **42** se trató con *tert*-BuLi y el intermedio litiado se quencheó con $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{I}$ para obtener **43**; el cual se transformó posteriormente en 1,2-diyodoferroceno utilizando yodo molecular en diclorometano.

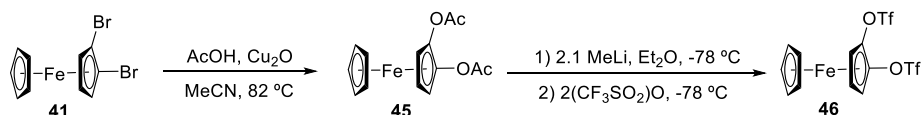


Esquema 33. Síntesis del 1,2-diyodoferroceno

¹¹¹ Sünkel, K.; Bernhartzeder, S. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696 (8), 1536.

¹¹² Zirakzadeh, A.; Herlein, A.; Groß, M. A.; Mereiter, K.; Wang, Y.; Weissensteiner, W. *Organometallics* **2015**, 34 (15), 3820.

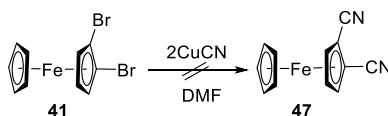
Para la preparación de 1,2-ferrocenobistriflato (**46**) se planteó la vía que se muestra en el Esquema 34.¹¹³ A partir de 1,2-dibromoferroceno, se preparó 1,2-diacetatoferroceno (**45**) por tratamiento con ácido acético en presencia de óxido de cobre, tal y como se describe en la literatura. El compuesto **45** se trató con 2.1 equivalentes de metililitio a -78°C , seguido de quencheo con un exceso de anhídrido triflico para obtener **45** con un rendimiento de 41%. Este último compuesto fue obtenido por Werner y Butenschön (2013) como producto lateral (12%) en la reacción de obtención de 2-acetoxiferroceniltriflato, usando condiciones similares a las nuestras, pero con 1 equivalente de metililitio.



Esquema 34. Síntesis de 1,2-ferrocenobistriflato

3.3.2 Síntesis de 1,2-dicianoferroceno (**47**)

El 1,2-dibromoferroceno **41**, se sometió a la típica reacción de Rosenmund von Braun mediante tratamiento con cianuro de cobre en DMF (Esquema 35), recuperándose una parte del 1,2-dibromoferroceno, acompañado por una mezcla compleja de productos en la que no se detectó la presencia del producto de cianación deseado.



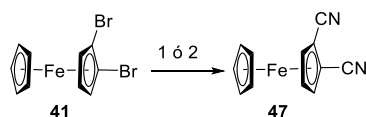
Esquema 35. Reacción de Rosenmund von Braun a partir de 1,2-dibromoferroceno

A continuación, se estudió la doble reacción de cianación catalizada por paladio en las condiciones más habituales descritas por Drechsler y Hanack.¹¹⁴ El tratamiento de 1,2-dibromoferroceno con $\text{Zn}(\text{CN})_2$ en las condiciones indicadas en la Tabla 12, entradas 1 y 2, produjo en ambos casos únicamente la recuperación del compuesto de partida, de acuerdo con los espectros ^1H -RMN.

¹¹³ Werner, G.; Butenschön, H. *Organometallics* **2013**, 32 (20), 5798.

¹¹⁴ Drechsler, U.; Hanack, M. *Synlett* **1998**, 1998 (11), 1207.

Tabla 12. Ensayos de cianación de 1,2-dibromoferroceno



	Cianuro (eq)	Cat. (eq)	Aditivo 1 (eq)	Aditivo 2 (eq)	Aditivo 3 (eq)	Disolv.	T (°C)	Tiempo	Conversión
1	Zn(CN) ₂ (1.2)	Pd ₂ (dba) ₃ (0.06)	dppf (0.15)	Zn(OAc) ₂ (0.08)	Zn (0.08)	DMF	120	16h	n.d.
2	Zn(CN) ₂ (1.2)	Pd ₂ /C (0.04)	dppf (0.08)	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O (0.2)		DMF	120	16h	n.d.

n.d.: No detectado por ¹H RMN

El ciclo catalítico de la reacción de cianación catalizada por paladio se representa en la **Figura 54**.¹¹⁵ El mecanismo de la reacción comienza con la adición oxidativa del Pd (Paso 1), seguida de un proceso de transmetalación (Paso 2) y finaliza con la eliminación reductora y formación del nuevo enlace C–C (Paso 3), con regeneración del catalizador, para continuar el ciclo.

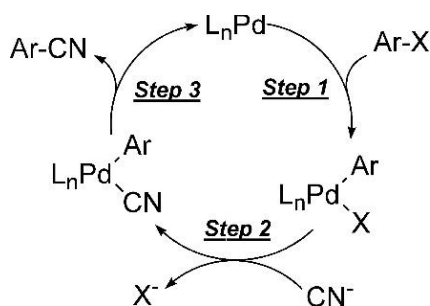


Figura 54. Ciclo catalítico de la reacción de cianación catalizada por paladio

El principal problema que presenta este tipo de reacciones de cianación catalizadas por paladio, es que en la fase catalítica, un incremento de la concentración de cianuro conduce a la formación de complejos estables tetraciano-Pd que no pueden participar en el ciclo catalítico.¹¹⁶ Una forma de evitar esta reacción lateral, es protegiendo el Pd con un ligando quelante de fuerte unión; es decir, agregando un aditivo adecuado (por

¹¹⁵ Dobbs, K. D.; Marshall, W. J.; Grushin, V. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (1), 30.

¹¹⁶ Sundermeier, M.; Zapf, A.; Beller, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003 (19), 3513.

ejemplo dppf, TBuXPhos, entre otros) que además pueda estabilizar las especies catiónicas intermedias. Además, habitualmente se utilizan concentraciones bajas de iones cianuro, mediante la adición periódica de cantidades pequeñas de la fuente de cianuro (probado en este trabajo (Tabla 12, entrada 1), en las reacciones preliminares para obtener **47**, sin resultados positivos).

Con el objeto de acelerar la adición oxidativa y evitar la desactivación de la cianación por envenenamiento del catalizador, se realizó un estudio sistemático de reacciones de cianación catalizadas por paladio a partir de 1,2-ferrocenobistriflato (**46**), mediante la modificación de diferentes variables como catalizador, aditivo para evitar reducir el envenenamiento del catalizador, disolvente, o tiempo de reacción (Tabla 13, entradas 1-4).

En el procedimiento mostrado en la entrada 4 de la Tabla 13, las concentraciones bajas de ion cianuro en el medio de reacción son controladas utilizando una mezcla bifásica agua-THF (5:1), mediante una agitación vigorosa eficiente que facilite la interacción adecuada de los reactivos. En estas condiciones, el $\text{Zn}(\text{CN})_2$ se disuelve en la fase acuosa y la difusión es lenta hacia la fase orgánica, permitiendo que se lleve a cabo la transmetalación a una velocidad moderada tras la adición oxidante, sin que se desactive el catalizador de paladio. Además, en este procedimiento se emplea como catalizador de paladio, [(2-di-*terc*-butilfosfino-2',4',6'-triisopropil-1,1'-bifenil)-2-(2'-amino-1,1'-bifenil)] paladio(II) metanosulfonato, que contiene ligandos muy voluminosos, dificultando la coordinación del ligando cianuro al ion de paladio.¹¹⁷ Este último procedimiento resultó ser efectivo, aunque condujo a un rendimiento muy bajo del producto deseado.

Tabla 13. Diferentes condiciones de cianación utilizadas a partir de 1,2-ferrocenobistriflato

	Cianuro (eq)	Cat. (eq)	Aditivo (eq)	Disolvente	T (°C)	Tiempo	Conversión
1	$\text{Zn}(\text{CN})_2$ (2,8)	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1,2)	dppf (0,16)	DMF	120-150	4h	trazas ^a
2	NaCN (4)	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,1)	CuI (0,19)	MeCN	reflujo	1 d	n.d. ^b
3	$\text{Zn}(\text{CN})_2$ (2,5)	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (65)	dppf (0,34)	DMF	120	1 d	n.d.
4	$\text{Zn}(\text{CN})_2$ (1,32)	$\text{P1}(\text{tBuXPhos-Pd-G3})$ (10 % mol)		$\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$	50	4h	trazas

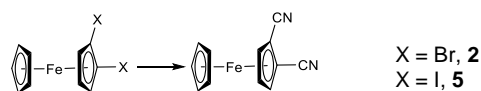
^a Detectado por Espectrometría de masas; ^b n.d. No detectado

¹¹⁷ Cohen, D. T.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2015**, 17 (2), 202

Visto este último resultado, se procedió al ensayo de la reacción de cianación a partir del 1,2-diyodoferroceno (**44**) siguiendo esta misma metodología, obteniéndose el 1,2-dicianoferroceno con un rendimiento del 18% (Tabla 14, entrada 1). Teniendo en cuenta este resultado, se procedió a ensayar las mismas condiciones utilizando 1,2-dibromoferroceno (**41**), obteniéndose rendimientos comparables a los obtenidos a partir del precursor diyodado (entrada 2). El aumento de los tiempos de reacción y la utilización del ligando TBuXPhos como aditivo, condujo a una disminución del rendimiento obtenido, probablemente debido a la descomposición parcial del producto final en disolución durante tiempos prolongados. Así, al monitorizar la reacción durante 46 horas por cromatografía en capa fina (TLC), buscando llegar a un completo agotamiento del precursor (Tabla 14, entrada 3), se observó el producto diciano **47** deseado en las primeras 4 horas, con presencia mayoritaria del precursor. A las 24 horas de reacción, no se notó cambio alguno en el perfil cromatográfico observado en las primeras 4 horas; por lo que se decidió agregar el aditivo TBuXPhos, buscando agotar el precursor. La reacción se continuó monitorizando, sin lograr agotar el compuesto dibromado, obteniendo un rendimiento para el compuesto **47** del 4%, después de 48 horas de reacción.

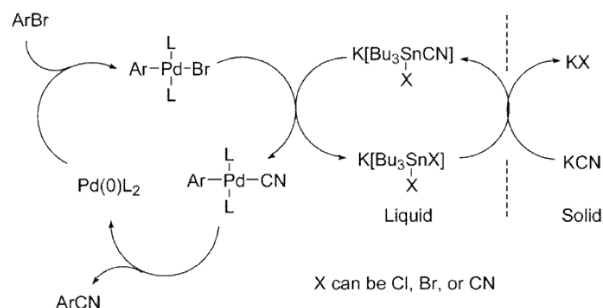
Adicionalmente, buscando optimizar el rendimiento de la reacción se hicieron distintas variaciones, como por ejemplo en las proporciones de los componentes de la mezcla bifásica utilizada como disolvente, o variaciones en la temperatura, en la cantidad del catalizador y de la sal de cianuro, encontrando que al utilizar 1,5 equivalentes de $\text{Zn}(\text{CN})_2$ mejora la reacción, obteniendo un rendimiento de 16% después de 4 horas de reacción, a 40° C.

Tabla 14. Reacciones de cianación catalizadas por paladio a partir de derivados dihalogenados



	Precursor	Cianuro (eq)	Catalizador (%mol)	Aditivo	Disolvente	T (°C)	Tiempo	Conversión
1	5	$\text{Zn}(\text{CN})_2$ (1.5)	$\text{P1}(\text{tBuXPhos-Pd-G3})$ (10)		$\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$	50	4h	18%
2	2	$\text{Zn}(\text{CN})_2$ (1.5)	$\text{P1}(\text{tBuXPhos-Pd-G3})$ (10)		$\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$	50	4h	16%
3	2	$\text{Zn}(\text{CN})_2$ (1.32)	$\text{P1}(\text{tBuXPhos-Pd-G3})$ (8)	TBuXPhos (4 % mol)	$\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$	50	46h	4%
4	2	KCN (3)	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (10)	Bu_3SnCl (0.0054) y TBuXPhos (0.01)	ACN	80	16h	n.d.

La doble cianación de **41** se intentó también utilizando como reactivo el cianuro potásico como fuente de cianuro y cloruro de tributilestaño (Tabla 14, entrada 4), el cual promueve la cianación catalizada por paladio de bromoarilos,¹¹⁸ al transformarse en Bu_3SnCN interfiriendo con la inserción oxidativa del paladio, pero también haciendo transferencia de cianuro a Pd (II) con la posterior eliminación reductora para dar el nitrilo (Esquema 36). En este caso tampoco se detectó el producto de doble cianación.



Esquema 36. Ciclo catalítico de la cianación catalizada por paladio utilizando Bu_3SnCl

El rendimiento global para la obtención del 1,2-dicianoferroceno **47** a partir del ferroceno es del 4% (5 etapas de síntesis) con intermediación del derivado diyodado, y del 7% (3 etapas de síntesis) con intermediación del derivado dibromado. El hecho de que el 1,2-bistriflato ferroceno conduzca a rendimientos mucho más bajos resulta sorprendente, ya que normalmente el orden de reacción aumenta siguiendo el orden $\text{OTf} > \text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$.

La estructura de 1,2-dicianoferroceno (**47**), se confirmó por espectroscopía de IR y RMN (^1H y ^{13}C), espectrometría de masas y difracción de rayos X de monocristal. El espectro ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3), muestra un doblete a 4.89 ppm integrando para dos protones, más un doblete centrado a 4.64 ppm que integra para un protón. Estas dos señales corresponden al anillo de ciclopentadienilo sustituido. El anillo no sustituido aparece como un singlete a 4.56 ppm, integrando para 5 protones. Con respecto al espectro ^{13}C RMN, aparece una señal a 116.8 ppm, correspondiente al grupo nitrilo, y 3 señales a 74.3, 73.4 y 72.7 ppm correspondientes a los anillos de ciclopentadienilo. El espectro infrarrojo, permite confirmar la presencia de los grupos nitrilos con una banda a 2223 cm^{-1} característica de nitrilo. En el espectro de masas (IE-TOF) aparece un ion a $m/z=236$ correspondiente al ion molecular esperado para **47**.

Mediante evaporación lenta de una disolución de **47** en cloroformo, se obtuvieron monocristales adecuados para su análisis por difracción de RX. La Figura 55 muestra la estructura molecular de **47** y el diagrama ORTEP obtenido para dicha estructura. **47**

¹¹⁸ Yang, C.; Williams, J. M. *Org. Lett.* **2004**, 6 (17), 2837.

cristaliza en un sistema cristalino monoclinico con grupo espacial $P 1 21/m 1$. Las constantes finales de la celda unidad son $a = 6.538(2) \text{ \AA}$, $b = 11.491(4) \text{ \AA}$, $c = 6.875(2) \text{ \AA}$, $\beta = 111.361(18)$, volumen = $481.0(3) \text{ \AA}^3$.

La distancia entre el ion de Fe y el plano definido por el anión ciclopentadienilo que contiene los dos nitrilos es de 1.639 \AA , mientras que la distancia entre el ion de Fe y el plano definido por el ciclopentadienilo no sustituido es de 1.646 \AA en el compuesto **47**. Ambas distancias son ligeramente más cortas que las descritas para la estructura del ferroceno no sustituido (1.659 \AA),¹¹⁹ con el anillo de ciclopentadienilo sustituido con los dos nitrilos ligeramente más próximos al ion metálico.

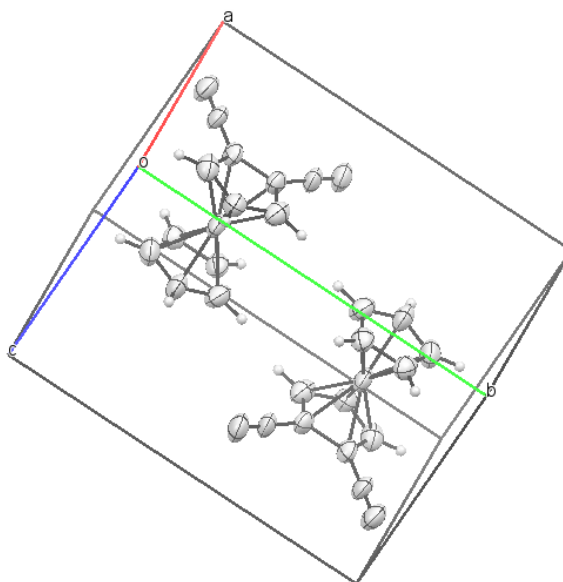


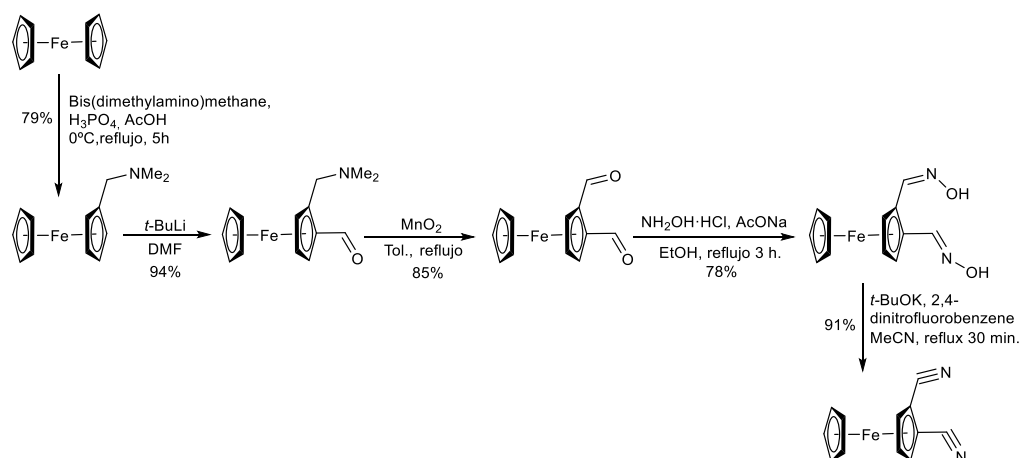
Figura 55. Diagrama ORTEP de 1,2-dicianoferroceno

Al inicio de este trabajo, el compuesto objetivo 1,2-dicianoferroceno no había sido descrito en la literatura. Sin embargo, en el año 2016 Abdilic *et al.*¹²⁰ publicaron la síntesis de este compuesto, utilizando un método completamente diferente al utilizado por nosotros, basado en la deshidratación del 1,2-ferrocenodicarbaldehido dioxima

¹¹⁹ Dunitz, J. D.; Orgel, L. E.; Rich, A. *Acta Crystallogr.* **1956**, 9 (4), 373.

¹²⁰ Abdulmalic, M. A.; Lehrich, S. W.; Heinrich, L.; Rüffer, T. *Can. J. Chem.* **2016**, 94, 547

(Esquema 37).^{121,122} El rendimiento global de esta transformación a partir del ferroceno es del 45% después de 5 etapas de síntesis, aunque en este caso el intermedio dimetilaminometilferroceno es comercial.



Esquema 37. Síntesis de 1,2-dicianoferroceno publicada por Abdulmalic *et al.* 2016.

¡Error! Marcador no definido.

Nosotros hemos probado este procedimiento aparentemente más simple para la preparación de **47**. Sin embargo, en nuestras manos el rendimiento de la síntesis es considerablemente menor al descrito, debido fundamentalmente a la etapa de la formación de la dioxina, que transcurre con un rendimiento de alrededor de 25%.

Recientemente, se ha descrito un nuevo protocolo sintético para la generación de dicianoferrocenos en el que mejoran el procedimiento de Abdulmalic *et al.* (2016); siendo este nuevo protocolo de igual manera que el anterior diferente al desarrollado por nosotros.¹²³

¹²¹ Bastin, S.; Agbossou-Niedercorn, F.; Brocard, J.; Péliniski, L. *Tetrahedron Asymmetry* **2001**, 12 (17), 2399.

¹²² Beagley, P.; Blackie, M. A. L.; Chibale, K.; Clarkson, C.; Moss, J. R.; Smith, P. J. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **2002**, No. 23, 4426.

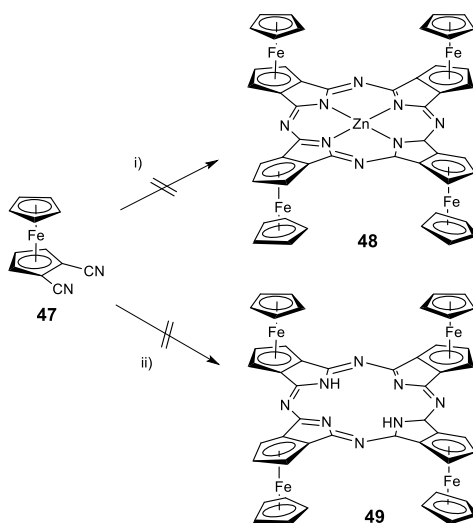
¹²³ Wilkinson, L. A.; Yue, T. T. C.; Massey, E.; White, A. J. P.; Long, N. J. *Dalt. Trans.* **2019**, 48 (1), 72.

3.3.3 Estudios preliminares para la síntesis de porfirinoides a partir del 1,2-dicianoferroceno.

3.3.3.1 Estudios de Ciclotetramerización de 1,2-dicianoferroceno

Dados los antecedentes comentados, en el presente trabajo se estudiaron algunas macrociclaciones a pequeña escala, buscando evaluar el comportamiento de nuestro precursor en algunas reacciones de ciclotetramerización. A continuación, se describen las reacciones ensayadas para la obtención de diferentes macrociclos

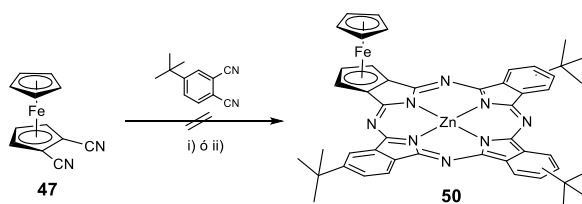
En primera instancia, se quiso preparar el análogo de ftalocianina, en el que las cuatro unidades isoindol están sustituidas por ferroceno, utilizando como plantilla $\text{Zn}(\text{AcO})_2$ (Esquema 38). Al calentar 1,2-dicianoferroceno (**47**) a reflujo en dimetilaminoetanol, en presencia de acetato de zinc y analizar el producto crudo por Espectrometría de Masas (MALDI-TOF), no se observó el ion molecular del compuesto deseado, ni trazas de compuestos relacionados o del compuesto de partida. Una primera hipótesis generada a partir de estos resultados fue que podría haber descomposición del dicianoferroceno a la temperatura empleada; por lo que se decidió utilizar condiciones a temperatura ambiente, utilizando LDA y THF seco, según condiciones descritas para la síntesis de ftalocianinas a baja temperatura¹²⁴; tampoco en este caso se observó el ion molecular del compuesto deseado.



¹²⁴ Zheng, W.; Wan, C. Z.; Zhang, J. X.; Li, C. H.; You, X. Z. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56 (30), 4459.

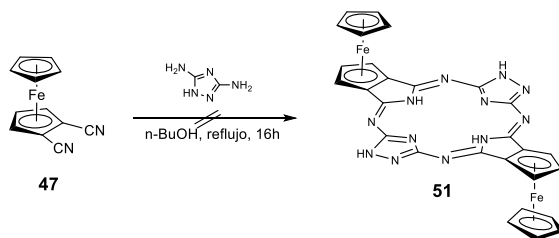
Esquema 38. Ensayo de ciclotetramerización de **47**. i) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, DMAE, 140°C , Ar. ii) LDA, THF seco, temperatura ambiente, Ar.

Una característica común entre los productos crudos obtenidos en los ensayos descritos anteriormente fue la baja solubilidad en disolventes orgánicos comunes. Con esta premisa, buscando facilitar la detección de los productos de reacción se eligió un derivado de ftalonitrilo de reactividad conocida y soluble en varios disolventes como lo es 4-*tert*-butilftalonitrilo para llevar a cabo la ciclotetramerización cruzada con 1,2-dicianoferroceno y obtener derivados de tipo **A₃B** (**Esquema 39**). El espectro de masas (MALDI-TOF) de los crudos de reacción mostraron como único pico identificable un ion a $m/z = 800$, que corresponde a la tetra-*tert*-butilftalocianina, acompañado de varios picos más intensos cuyo origen no se pudo asignar. La utilización de un precursor más reactivo como es la 1,3-diiminoisindolina tampoco dio lugar a ningún pico identificable por EM.



Esquema 39. Ciclotetramerización cruzada de 1,2-dicianoferroceno. i) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, DMAE, 140°C , Ar. ii) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, HMDS, *p*-TolSA, DMF, 120°C .

También se ensayó la reactividad de **47** como precursor de hemiporfirinas. Estos compuestos se obtienen habitualmente mediante reacciones de condensación de derivados de diiminoisindolina con diaminas aromáticas¹²⁵. En nuestro caso, la calefacción de **47** con dos diaminas de reactividad conocida, en concreto 2,6-diaminopiridina y guanazol (Esquema 40) no dio lugar a los compuestos deseados.

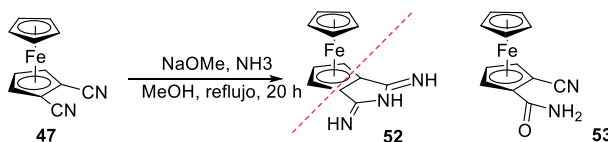


Esquema 40. Reacción entre dicianoferroceno y guanazol.

¹²⁵ Hahn, U.; Rodríguez-Morgade, M. S. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2009**, 13 (04n05), 455.

Los experimentos realizados, ponen de manifiesto la baja reactividad del 1,2-dicianoferroceno en las reacciones de ciclotetramerización, seguramente debido a las propiedades electrónicas del ferroceno. De hecho, los derivados de ftalonitrilo sustituidos con dos unidades de ferroceno son muy poco reactivos, tanto en reacciones de ciclotetramerización para dar ftalocianinas¹⁰¹ como en reacciones de ciclotrimerización para dar Subftalocianinas en las condiciones ensayadas. En el primer caso se desarrollaron precursores de mayor reactividad, como son derivados de diiminoisoindolina, y condiciones de reacción más severas, en presencia de dadores de nitrógeno como es el caso del HMDS (hexametildisilazano).

Así pues, se ensayó la preparación de la correspondiente pirrolidina **52** derivada de ferroceno en las condiciones usuales¹⁰¹, mediante tratamiento con amoníaco en presencia de NaOMe a reflujo de metanol, como se muestra en el Esquema 41. La formación del compuesto fue monitorizada por cromatografía en capa fina durante 48h, buscando agotar el precursor; sin embargo, éste nunca se consumió totalmente. El producto obtenido no fue el esperado; sino **53** (un producto sin precedente parecido en nuestro grupo, en este tipo de reacciones), con un rendimiento del 15%. La caracterización del compuesto **53**, se realizó por RMN de ¹H y ¹³C, así como por EM. En ¹H-RMN, aparece un singlete muy intenso a 4.41 ppm, que integra por 5 protones, correspondiente al anillo de Cp sin sustituir, acompañado de otros tres singletes anchos a 5.10, 4.85, 4.60 ppm integrando para un protón cada uno, que revelan la falta de simetría de este compuesto. Los protones correspondientes a los grupos NH aparecen como dos singletes anchos a 6.17 y 5.96 ppm. Esta reducción de la simetría también se observa en ¹³C-RMN. Así, el espectro de carbono presenta 4 señales a 74.8, 73.3, 72.7 y 72.6 ppm que se asignan a los anillos de Cp, y además una señal a 119.8 ppm, compatible con un carbono de tipo C≡N (corroborado por IR, banda a 2224 cm⁻¹) y otra señal a 169.4 ppm, típica de un C=O de amida. El espectro de EM muestra un ion intenso a *m/z*= 254 correspondiente al ion molecular de la estructura **53** propuesta.



Esquema 41. Reacción de 1,2-dicianoferroceno con amoníaco.

3.4 Conclusiones

La reacción de cianación catalizada por paladio del 1,2-diiodo y 1,2-dibromoferroceno utilizando $\text{Zn}(\text{CN})_2$ y utilizando una mezcla bifásica de THF y agua como disolvente de la reacción, conduce al 1,2-dicianoferroceno en rendimientos del 16-18%. En un intento de transformación del 1,2-dicianoferroceno en su correspondiente derivado de diiminopirrolidina, se ha obtenido el compuesto **52**, sin precedentes conocidos en nuestro grupo para este tipo de reacción.

Los diferentes ensayos realizados de ciclotetramerización y ciclotetramerización cruzada de **47** evidencian la baja reactividad del 1,2-dicianoferroceno.

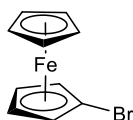
3.5 Parte Experimental

Información general

Los reactivos y disolventes utilizados, así como los medios empleados para la purificación y caracterización han sido descritos en el Capítulo 1 (Parte experimental). El experimento de difracción de rayos X, se realizó en un Difractómetro de monocristal Kappa Apex II (X8 APEX), Goniómetro de geometría kappa y fuente de Mo ($\lambda = 0.7107$ Å) equipado con criostato para recogida a baja temperatura o en atmósfera inerte.

3.5.1 Preparación de precursores

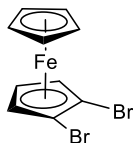
Bromoferroceno (40)



Se introduce en un matraz o schlenck seco dotado con un imán bajo argón, ferroceno (2 g, 10.8 mmol) y $\text{KO}t\text{-Bu}$ (150 mg, 1.34 mmol). Se agrega bajo argón 90 mL de THF seco. Se enfría en un baño de acetona con nieve carbónica a -78°C y se adicionan durante 15 min 12.7 mL (21.6 mmol) de $t\text{-BuLi}$ (1.7 M en heptano) gota a gota, manteniendo la temperatura por debajo de -70°C (se observa una suspensión por la formación del anión. Se agita bajo argón por 1.5 horas a -78°C , y se agrega dibromotetracloroetano (5.25 g, 16.1 mmol) diluido en 10 mL de THF. (Se agita por 30 min a -78°C . Se retira el baño, se deja llegar a temperatura ambiente y se quenchea la reacción con H_2O (50 mL). Se extrae con CH_2Cl_2 (3x50 mL), se lava la fase orgánica con agua y se seca con MgSO_4 anhidro, el disolvente se elimina a presión reducida. El producto de color pardo se purifica por cromatografía de columna en gel de sílice utilizando heptano como eluyente para obtener **40** con un rendimiento de 95%.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.41 (t, 2H), 4.22 (s, 5H), 4.09 (t, 2H).

1,2-dibromoferroceno (41)

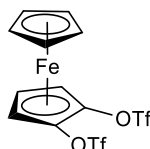


LiTMP: A un matraz perfectamente seco y bajo argón con $n\text{-BuLi}$ (2.06 mL, 3.3 mmol, 1.6 M en hexano) a -20°C se añade TMP (0.58 mL, 3.3 mmol) disuelta en 5 mL de THF seco y bajo argón. Se agita por 30 minutos y se lleva a -30°C .

A continuación, monobromoferroceno **40** (800 mg, 3.02 mmol) disuelto en 15 mL de THF seco, se añade a la mezcla (LiTMP) preparada anteriormente, se agita durante 3 horas a -30°C y se lleva a -78°C . Se agrega Br_2 (0.23 mL, 4.4 mmol) gota a gota y se continúa la agitación por 45 minutos. Se retira el baño y se deja llegar a temperatura ambiente. Se detiene la reacción con H_2O y se extrae con CH_2Cl_2 tres veces. La fase orgánica se lava con agua y se seca con MgSO_4 . El disolvente se evapora a presión reducida y el residuo se purifica por cromatografía de columna en gel de sílice utilizando heptano como eluyente, obteniendo **41** con un rendimiento del 50%.

^1H -RMN (270 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.43 (d, 2H), 4.25 (s, 5H), 4.11 (t, 1H).

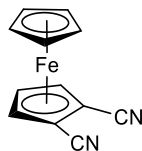
1,2-ferrocenobistriflato (**46**)



A un matraz seco y desgasificado que contiene una disolución 1.6 M de metililitio en hexano (2.08 mL, 3.3 mmol) a -78°C , se agrega 1,2-diacetatoferroceno (**45**)³¹ (419 mg, 1.4 mmol) disuelto en 50 mL de dietileter y la mezcla se agita durante 30 minutos a -78°C . A continuación, se agrega anhídrido triflico (8.3 mL, 8.3 mmol) y la mezcla se agita otros 30 minutos manteniendo la temperatura a -78°C . Luego, se agita 30 minutos más a temperatura ambiente. A la mezcla obtenida se adiciona agua (50 mL), y se extrae con AcOEt (3×50 mL). La fase orgánica se lava con agua (2×50 mL). La purificación se realiza por cromatografía de columna utilizando como fase móvil una mezcla de heptano-diclorometano (3:2) obteniendo el compuesto deseado, con un rendimiento de 41%.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.54 (d, $J = 3.1$ Hz, 2H), 4.49 (s, 5H), 4.00 (t, $J = 3.0$ Hz, 1H). **^{13}C -RMN** (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 109.59, 72.92, 58.58, 57.79, 31.09. EM (FAB m-NBA) $m/z = 481.90$.

3.5.2 Síntesis de 1,2-dicianoferroceno (**47**)

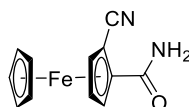


En un tubo de reacción desgasificado cargado con un agitador magnético adecuado (que permita una agitación lo suficientemente rápida para que las dos fases sean homogenizadas, siendo posible visualizar el vórtice de la agitación), se introduce el 1,2-

dibromoferroceno (**41**) (400 mg, 1.16 mmol), [(2-di-*tert*-butilfosfino-2',4',6'-triisopropil-1,1'-bifenil)-2-(2'-amino-1,1'-bifenil)] paladio(II) metanosulfonato (92 mg, 0.12 mmol) y $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (204.9 mg, 1.745 mmol). La mezcla se somete a ciclos vacío argón. A continuación, se agrega THF (1.7 mL) seguido de agua desionizada y desgasificada (8.3 mL) y se agita rápidamente a 40°C durante 4 h. A la mezcla de reacción se le adicionan 5 mL de NaHCO_3 y 10 mL de AcOEt y se agita durante 5 minutos. La fase orgánica se extrae con una pipeta Pasteur y a continuación se realizan extracciones a la fase acuosa (10 mL \times 3) con AcOEt. La fase orgánica se seca con MgSO_4 anhidro, se filtra a través de celita y se concentra a presión reducida. El producto (sólido naranja) se purifica por cromatografía de columna utilizando el sistema de elución heptano-acetona (7:3).

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.89 (d, J = 2.8 Hz, 2H), 4.64 (t, J = 2.8 Hz, 1H), 4.56 (s, 5H). **^{13}C -NMR** (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 116.76, 74.46, 73.55, 72.84. EM (EI) m/z = 236 $[\text{M}]^+$. DRX: Los monocristales de $\text{Fc}(\text{CN})_2$ **47**, se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución de cloroformo.

1-carbamoi-2-cianoferrroceno (**56**)



En un matraz de 2 bocas, se agita a temperatura ambiente Na (11 mg, 0.5 mmol) y MeOH seco (10 mL) bajo atmósfera de argón hasta que no se observe sodio en la disolución. A continuación, se adiciona 1,2-dicianoferrroceno **47** (98 mg, 0.4 mmol) y se borbotea una corriente fuerte de amoníaco durante 20 minutos. Luego se lleva a reflujo durante 20 horas manteniendo un leve borboteo de amoníaco. Tras este tiempo se evapora el disolvente a sequedad y la purificación se lleva a cabo por cromatografía de columna, utilizando AcOEt (100%) como eluyente. Se obtiene un residuo marrón (15 mg) con un rendimiento del 15%.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): δ = 6.06 (d, J = 63.5 Hz, 2H), 5.10 (s, 1H), 4.85 (s, 1H), 4.60 (m, 1H), 4.41 (s, 5H). **^{13}C -NMR** (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 169.37, 119.80, 74.85, 73.30, 72.68. EM (MALDI (ULTRAFLEX III), DCTB): m/z 254.0 $[\text{M}]^+$.

Resumen y conclusiones

La presente Tesis Doctoral titulada “Nuevos Fotosensibilizadores y Sistemas Multicromóforo Basados en Porfirazinas. Aplicaciones en Fotovoltaica Molecular” tiene como objetivo general la síntesis de nuevos complejos basados en derivados de tetraazaporfirinas para su aplicación en tecnologías solares. Las propiedades electrónicas de las porfirazinas se pueden modular fina o drásticamente a través de la sustitución periférica.

El primer capítulo de esta tesis se centra en la preparación de nuevos colorantes basados en derivados de porfirazinas para su aplicación en células solares sensibilizados por colorantes (DSSC). Estos dispositivos pertenecen al grupo de células solares híbridas, que combinan materiales orgánicos e inorgánicos. Cuatro de las porfirazinas preparadas son del tipo **A₃B**, donde la unidad A consiste en un pirrol sustituido en sus dos posiciones β por grupos propilo. Este tipo de sustitución es el de la **TT112**, una porfirazina desarrollada previamente en nuestro grupo de investigación, y que obtuvo una eficiencia de conversión de 3,42%, un valor prometedor similar al obtenido para la ftalocianina **TT1** en las mismas condiciones. Este trabajo se ha centrado en la modificación de la unidad B, portadora del grupo de anclaje. Con este fin se han preparado una serie de porfirazinas de tipo **A₃B** conteniendo una unidad de ácido carboxílico unida directamente a la posición β del pirrol B (Pz **TT116**), o separada mediante diversos espaciadores de tipo *p-fenileno* y ácido cianoacrílico (Pzs **TT117** y **TT119**) que han dado buenos resultados en el campo de las ftalocianinas. La preparación de las Pzs **TT116**, **TT117** y **TT119** se lleva a cabo a partir de una Pz monosustituida con una unidad tioeter, mediante secuencias sintéticas cuya etapa clave implica reacciones de acoplamiento de Liebeskind-Srogl con ácidos borónicos adecuados. Adicionalmente, se ha preparado la porfirazina **TT118**, donde la unidad B es una 5H-pyrrolo[3,4-b]pirazina, con el fin de aumentar el carácter de dipolo de la Pz, con su consiguiente particionamiento de orbitales. La preparación de esta porfirazina se lleva a cabo a partir del derivado de pirazina-2,3-dicarbonitrilo, mediante una reacción de ciclotetramerización cruzada.

En una segunda parte del capítulo se ha preparado una porfirazina de tipo **ABAC** (**TT120**) cuya estructura se inspira en la estructura de la porfirina **SM315**, con carácter dador-aceptor (D- π -A). Se trata de un híbrido de metalo-ftaloporfirazina (Pz/Pc), con grupos voluminosos de tipo dador-aceptor en la periferia, capaces de afectar sus propiedades de agregación y de inyección, debido a la extensión de la conjugación. El

precursor de esta porfirazina **ABAC** es una porfirazina **ABAB** portadora de dos grupos nitro en los anillos de isoindol y obtenida directamente a partir del correspondiente derivado de tricloroisindolenina. Esta porfirazina se transforma en el correspondiente derivado diiodado, también de tipo **ABAB**, en una secuencia sintética que implica reducción, diazotación y acoplamiento. El derivado asimétrico **TT120** se obtiene a partir del derivado diiodado a través de una secuencia que implica dos acoplamientos de Sonogashira en uno de los isoindoles, para construir la unidad aceptora conteniendo el tiadiazol BDT. En cuanto a la unidad diarilamina dadora, se introduce mediante acoplamiento Buchwald-Hartwig.

Se estudiaron las propiedades ópticas de todas las porfirazinas preparadas y se estimaron los niveles energéticos de los orbitales HOMO y LUMO mediante cálculos DFT, que además mostraron la distribución electrónica de estos orbitales.

Las medidas del rendimiento de los colorantes en dispositivos solares se llevaron a cabo en el laboratorio del Dr. Frédéric Sauvage, en el Laboratoire de réactivité et chimie des solides (LRCS), de la Université de Picardie Jules Verne, (UPJV), en Amiens, Francia, con la colaboración del Dr. Maxence Urbani de nuestro grupo de trabajo en la UAM. Todas las porfirazinas preparadas mostraron valores bajos de PCE, que no superaron el 0.41%, muy inferiores a las de los dispositivos de control fabricados con la referencia **TT1** (2,76%). En este estudio se ha puesto de manifiesto que los sustituyentes periféricos alteran considerablemente las propiedades electrónicas del anillo de porfirazina, aunque claramente no siempre es para bien, ya que en este caso no hemos conseguido mejorar la eficiencia obtenida previamente para la **TT112**.

En el segundo capítulo de esta tesis se preparan dos tríadas porfirazina-pentaceno (Pz-Pnc_2) para activar una secuencia de transferencia de energía (FRET) y fisión de singlete (SF). Con este diseño se pretende una activación pancromática de un derivado de pentaceno, para producir un excitón singlete con espín, que puede someterse a un proceso de conservación de espín, generando dos excitones triplete, cada uno portador de la mitad de la energía. Este tipo de derivados multicromóforo pueden ser utilizados en células fotovoltaicas y superar el límite de Shockley-Queisser del 30% establecido para este tipo de dispositivos de uniones simples. La unión de los dos tipos de cromóforo Pz y Pnc se lleva a cabo mediante reacciones de esterificación entre una porfirazina de tipo **A₃B** conteniendo un grupo ácido carboxílico/alcohol en la unidad B y un derivado dímero de pentaceno funcionalizado con un grupo alcohol/ácido carboxílico, respectivamente. La irradiación de la porfirazina para generar su estado excitado conduce a una transferencia de energía intramolecular hacia el pentaceno, el cual se excita al estado excitado singlete, generando a continuación un par de estados excitados triplete del Pnc_2 . Se ha demostrado en este estudio que el modo de unión de los dos tipos de cromóforo afecta a su eficiencia, aunque hacen falta estudios complementarios para determinar los factores que regulan las diferencias.

Con respecto al trabajo previo realizado en nuestro grupo con subftalocianinas⁸³, en este caso también se observó una rápida transferencia de energía de la porfirazina al dímero

de pentaceno y, posteriormente, a la fisión simple. La principal diferencia respecto a los SubPc-Híbridos publicados anteriormente es el hecho de que la tasa de transferencia de energía es más rápida y, por lo tanto, más eficiente en estos nuevos híbridos en comparación con los SubPc-híbridos, principalmente debido a la mejor superposición entre la absorción de pentaceno y la emisión de porfirazina.

El tercer capítulo es una aproximación a la síntesis de nuevos análogos de tetraazaporfirina donde se produce la fusión directa de una unidad de ferroceno a un anillo de pirrol del macrociclo, dando lugar a complejos π de ftalocianinas, donde la unidad de ferroceno sería parte integrante del esqueleto de ftalocianina. En este capítulo se describe la síntesis del precursor dinitrilo correspondiente y diversos intentos para formar un macrociclo con él.

Summary and Conclusions

The general objective of this Doctoral Thesis entitled “New Photosensitizers and Multichromophore Systems Based in Porphyrazines. Applications in Molecular Photovoltaic” is the synthesis of new complexes based in tetraazaporphyrin derivatives for their application in solar technologies. The electronic properties of porphyrazines can be fine- or drastically tuned through peripheral substitution.

The first chapter of this thesis is focused on the preparation of new dyes based in porphyrazine derivatives for their application in dye sensitized solar cells (DSSCs). These devices belong to the group of hybrid solar cells, which combine organic and inorganic materials. We have prepared four porphyrazines of **A₃B** type, where unit A consists of a pyrrole ring substituted at its two β -positions by propyl groups. This substitution pattern is that of **TT112**, a porphyrazine previously developed in our research group that displayed an energy conversion efficiency of 3.42%. That represented a promising value, similar to that obtained for phthalocyanine **TT1** under the same conditions. This work has been focused on the modification of the anchoring group. With this goal, a series of porphyrazines of **A₃B** type, containing a carboxylic acid function, either directly bound to the β position of pyrrole B (Pz **TT116**), or separated by various spacers of p-phenylene and cyanoacrylic type (Pzs **TT117** and **TT119**), which have provided good efficiencies in the field of phthalocyanines.

The preparation of Pzs **TT116**, **TT117** and **TT119** is carried out using a porphyrazine endowed with one thioether function, through synthetic sequences the key step of which involve Liebeskind-Srogl coupling reactions with suitable boronic acids.

In addition, **TT118**, in which unit B consists in a 5H-pyrrolo[3,4-b]pyrazine, has been prepared, with the aim of enhancing the push-pull character of the porphyrazine, with

eventual orbital partitioning. The preparation of this porphyrazine is carried out using a pyrazine-2,3-dicarbonitrile derivative, through a crossover cyclotetramerization reaction. In the second part of chapter 1, a **ABAC** type porphyrazine (**TT120**) has been prepared. Its structure is inspired in the structure of porphyrin **SM315**, with donor-acceptor (D- π -A) character. **TT120** consists in a metallo phthaloporphyrazine (Pz/Pc), with bulky groups of donor-acceptor type at the periphery, able to strongly influence its aggregation and injection properties, owing to the extension of the conjugation. The synthetic precursor for this **ABAC** porphyrazine is a **ABAB** porphyrazine endowed with two nitro groups at the isoindole rings and prepared directly from the corresponding trichloroisoindolenine derivative. This porphyrazine is converted into the corresponding diiodo-derivative, also of **ABAB** type, through a synthetic protocol involving reduction, diazotation and coupling. The unsymmetric derivative **TT120** is obtained from the diiodo-compound through a sequence involving two Sonogashira coupling reactions in one of the isoindole rings, in order to build the acceptor unit containing thiadiazole BDT. With respect to the donor, diarylamino unit, it is attached by Buchwald-Hartwig coupling reaction.

The optical properties of all the prepared porphyrazines have been studied. The HOMO and LUMO orbital energetic levels were predicted by DFT calculations, which also showed the electronic distribution of the above mentioned frontier orbitals.

The efficiency of the dyes in solar devices were carried out in the laboratory of Frederic Sauvage in the Laboratoire de réactivité et chimie des solides (LRCS), in Université de Picardie Jules Verne, (UPJV), Amiens, France, with the collaboration of Dr. Maxence Urbani from our research group at UAM. All porphyrazines showed low PCE values, under 0.41%, much lower than those obtained for reference **TT1** (2.76%) under the same conditions. This study evidences the powerful effect of peripheral functionalization in the electronic properties of porphyrazines. In this case, the electronic effects produced by the different essayed anchoring units B reduce the efficiency previously achieved for **TT112**.

In the second chapter of this thesis two porphyrazine-pentacene triads (Pz-Pnc₂) have been prepared with the aim of activating an energy transfer (FRET) and singlet fission (SF) sequence. The purpose of this design is to achieve a panchromatic activation of a pentacene derivative, in order to produce a spin-singlet exciton that can undergo a spin-conserving process to generate two triplet excitons, each carrying about half the energy.

This type of multichromophore derivatives can be used in photovoltaic cells, in order to exceed the Shockley-Queisser limit of 30%, established for simple devices. Chromophores Pz and Pnc are bound through transesterification reactions between an **A₃B** type porphyrazine containing a carboxylic acid/alcohol group, respectively, in unit B, and a pentacene dimer derivative, functionalized with an alcohol/carboxylic acid, respectively. Irradiation of the porphyrazine to generate its excited state, leads to an intramolecular energy transfer to the pentacene, which is excited to its singlet state, subsequently generating a pair of Pnc₂ triplet excited states. In this study we have evidenced that the efficiency of this process is very much influenced by the binding mode of the two types of chromophores. Further studies are needed in order to determine the factors that govern these differences.

In principle we again see a fast energy transfer from the porphyrazine to the pentacene dimer and subsequently singlet fission. Main difference to the previously published SubPc-Hybrids is the fact that the energy transfer rate is faster, hence more efficient, in these new hybrids compared to SubPc-hybrids, mainly due to the better overlap between pentacene absorption and porphyrazine emission.

The third chapter is an approximation to the synthesis of new tetraazaporphyrin analogues, where a ferrocene unit is directly fused to a macrocyclic pyrrole ring, giving rise to phthalocyanine π -complexes, in which the ferrocene unit is a part of the macrocyclic backbone. In this chapter, the preparation of the corresponding dinitrile precursor, as well as several attempts to assemble a macrocycle with it, are reported.